贵金属生产技术实用手册

下　册

《贵金属生产技术实用手册》编委会　编

冶　金　工　业　出　版　社
Metallurgical Industry Press

ISBN 978-7-5024-5373-2

定价 260.00 元

销售分类建议：冶金工程

贵金属生产技术实用手册

（下 册）

《贵金属生产技术实用手册》编委会　编

冶 金 工 业 出 版 社

2011

内 容 提 要

本书是由中国黄金集团公司策划并组织了近百名专家、学者共同编著的一部大型专业工具书，它涵盖了贵金属生产所涉及到的各种工艺过程，较详细地介绍了地质、采矿、选矿、冶金、尾矿处理、机电设备、分析测试、环境保护、技术经济分析和案例、贵金属化工产品深加工、贵金属材料的应用与发展等方面的专业知识、先进技术和新工艺，并附有常用数据资料及参考文献。

本书可作为工程技术部门、施工制造企业、科研设计院所和相关专业科技人员必备的工具书，也可作为高等院校相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

贵金属生产技术实用手册．下册/《贵金属生产技术实用手册》编委会编．—北京：冶金工业出版社，2011.1

ISBN 978-7-5024-5373-2

Ⅰ.①贵… Ⅱ.①贵… Ⅲ.①贵金属—生产工艺—技术手册 Ⅳ.①TG146.3-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 211875 号

出 版 人 曹胜利

地　　址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号，邮编 100009

电　　话 (010)64027926 电子信箱 yjcbs@cnmip.com.cn

策　　划 曹胜利 责任编辑 戈 兰 李培禄 美术编辑 李 新

版面设计 孙跃红 责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5373-2

北京兴华印刷厂印刷；冶金工业出版社发行；各地新华书店经销

2011 年 1 月第 1 版，2011 年 1 月第 1 次印刷

787 mm×1092 mm 1/16；71.25 印张；1728 千字；1100 页

260.00 元

冶金工业出版社发行部 电话：(010)64044283 传真：(010)64027893

冶金书店 地址：北京东四西大街 46 号(100010) 电话：(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题，本社发行部负责退换)

《贵金属生产技术实用手册》

编辑委员会

技 术 顾 问

王淀佐　中国工程院院士　中国科学院院士

孙传尧　中国工程院院士

罗中兴　中国有色工程设计研究总院教授级高级工程师

编 辑 委 员 会

主 任 委 员　孙兆学

副主任委员　宋　鑫　杜海青

委　　员（以姓氏汉语拼音为序）

鲍海文	邓　军	董卫军	高金昌	巩春龙	胡春融
黄　蕊	蒋继穆	姜良友	具滋范	李　鹏	李希明
李忠山	陆志方	欧　虹	孙豁然	谭学余	王晋定
王胜斌	韦华南	吴振祥	邢万芳	杨志刚	叶建武
张炳南	张继武	张清波	张永涛	章庆松	赵国君

孙兆学　中国黄金协会　会长

　　中国黄金集团公司　总经理

宋　鑫　中国黄金集团公司　副总经理

杜海青　中国黄金集团公司　副总经理

鲍海文　中国黄金集团公司规划发展部　经理

邓　军　中国地质大学　副校长

董卫军　中国黄金集团公司规划发展部　处长

高金昌　长春黄金研究院　副院长
巩春龙　长春黄金研究院　科研处处长
胡春融　长春黄金研究院　副院长
黄　蕊　长春黄金研究院　副院长
蒋继穆　中国有色工程设计研究总院　设计大师
姜良友　中国黄金集团公司投资管理部　经理
具滋范　辽宁天利金业有限责任公司　董事长
李　鹏　中国黄金集团公司　总经理顾问
李希明　中国黄金集团公司生产运营部　处长
李忠山　中国黄金集团科技有限公司　董事长
陆志方　中国有色工程设计研究总院　院长
欧　虹　长春黄金设计院　院长
孙豁然　东北大学采矿工程研究所　所长
谭学余　冶金工业出版社　总编辑
王晋定　中金黄金股份有限公司　总经理
王胜斌　中国黄金协会　副会长
韦华南　长春黄金研究院　院长
吴振祥　中国有色工程设计研究总院　教授级高级工程师
邢万芳　黄金杂志社　副社长
杨志刚　中国黄金集团公司　总工程师
叶建武　中国黄金集团公司　总工程师
张炳南　中国黄金报社　社长
张继武　黄金杂志社　社长助理
张清波　长春黄金研究院　总工程师
张永涛　中国黄金协会　副会长
章庆松　中国黄金集团公司生产运营部　经理
赵国君　黄金杂志社　社长

编　辑　部

主　　任　韦华南

常务副主任　胡春融　赵国君

副 主 任　吴振祥　谭学余　邢万芳　张继武　赵玉娥

成　　员　（以姓氏汉语拼音为序）

陈大经　陈瑞英　程耀先　党君祥　邓　军

丁跃进　董凤书　符　岩　付文姜　高金昌

巩春龙　管则皋　郭惠兰　韩建秋　黄　蕊

惠学德　蒋继穆　姜　涛　焦建团　金英豪

李广明　李　韧　李绥远　李　续　李玉敏

李跃辉　李增芳　李哲浩　李正大　梁有彬

刘　琦　刘庆春　刘文华　刘　霞　刘正华

娄富昌　陆　梅　马文军　秦晓鹏　邱显扬

任锦瑞　任克敏　尚通明　师利熙　宋庆双

宿晓静　孙柏龄　孙国飞　孙豁然　孙凯年

孙兴家　唐　洋　田文旗　汪　丹　王壁善

王海东　王宏勋　王满仓　王平户　王荣祥

王天正　王彦慧　王永录　魏以和　伍南通

谢长锦　谢春生　谢纪元　谢志勤　邢洪波

薛文平　杨金艳　姚　香　袁玉霞　曾新民

张　飞　张凤梧　张金钟　张莲荣　张鸣昕

张友芳　张忠汉　赵国义　赵红芬　周全法

朱贤国　邹蔚蔚　左玉明

序

贵金属因其自然的魅力、永恒的价值，在人类漫长而灿烂的文明史中，一直作为权力的象征、财富的标志；因其瑰丽的色泽、无与伦比的优良性能，在首饰、电子、航天航空、国防军工、能源、化工、环保、医药、纳米材料以及高科技等领域，得到了越来越广泛的应用。居贵金属之首的黄金，作为全世界公认的国际储备资产具有无限的权威性，是防范现代信用货币制度兑付风险的有效基石。

贵金属是稀缺宝贵、储量有限的矿产资源。中国金、银的生产具有悠久的历史，而铂族金属的生产直到中华人民共和国成立时还是空白。国民经济的高速发展，极大地促进了中国贵金属工业的空前发展，同时也使贵金属生产技术获得了日新月异的进步。贵金属工业经历了从简单易处理矿石到复杂难处理矿石，从单一生产工艺到联合生产工艺，从粗放型生产到清洁型生产的发展过程。2007 年中国黄金产量首次超过南非，成为全球第一产金大国；2009 年黄金产量再创历史新高，连续三年位居世界第一。

中国黄金集团公司作为贵金属生产的龙头企业，一直秉承以科技统领生产的理念，以科技支撑长远发展，重视生产技术的研发和创新。为了进一步提高贵金属生产技术水平，全面提升贵金属生产能力，大力推进贵金属工业的快速发展，中国黄金集团公司组织具有丰富实践经验、较高业务造诣的各方面专家、学者，广泛收集贵金属生产中的技术成果、工艺方法和成功经验，以科学性、系统性、实用性为原则，编撰出版了《贵金属生产技术实用手册》。

该手册系统介绍了贵金属工业中常用的先进生产技术，涵盖了地质、采矿、选矿、冶炼、环保、机械、化学分析、产品深加工等各个学科，展示了中国贵金属工业的技术创新、技术进步和技术升级，凝聚了贵金属行业内外

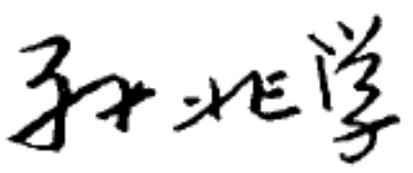
广大工程技术人员的无私奉献和科研心血，饱含了广大一线工人辛勤劳动的汗水。

该手册各种生产技术资料及数据翔实可靠，具有权威性、科学性、前瞻性、知识性、实用性和可读性，是一部对实际生产应用具有重要指导作用的著作。其既可作为工程界各技术部门、科研院所、矿山施工制造等单位相关技术人员必备的综合性工具书，也可作为高等院校工科相关专业师生学习的参考书。

目前，中国贵金属工业正在实现综合勘探、综合开发、综合利用，正在实现节能减排、绿色环保，正在实现科学、规范、可持续发展，正在成为全球贵金属矿业开发最具竞争力的企业之一。相信该手册的出版，一定会促进贵金属生产技术创新，一定会加速科技成果向生产力转化，一定会加强贵金属产业提升，一定会推动中国贵金属工业又好又快的发展。

中国黄金协会会长

中国黄金集团公司总经理　党委书记



2009 年 12 月

前　言

近几年，中国贵金属生产技术发展迅猛，成果丰硕。为了使科研成果更好地转化为生产力，满足贵金属行业广大工程技术人员的迫切需要，加快推广先进技术，提高生产技术水平，推动贵金属行业技术进步和科技创新，中国黄金集团公司与冶金工业出版社合作，组织长春黄金研究院、长春黄金设计院、中国有色工程设计研究总院、北京矿冶研究总院、昆明贵金属研究所、东北大学、桂林矿产地质研究院、江苏技术师范学院、中国冶金地质总局正元国际矿业有限公司、广州有色金属研究院、吉林冶金研究院、中南大学、太原科技大学、暨南大学等科研设计院所、高等院校、生产厂家的专家、学者和生产一线的工程技术人员共同编写了这本《贵金属生产技术实用手册》(以下简称《手册》)。

《手册》的编写是中国黄金集团公司“十一五”科技计划项目，也是冶金工业出版社“十一五”选题规划的重点项目。《手册》以科学性、先进性、实用性为编写原则，通过简洁的图表和技术数据介绍贵金属科研与生产方面的实用和成熟技术，同时也着力反映贵金属行业科研新成果、新工艺、新技术和科技发展方向。《手册》是一本综合性工具书，展示了中国贵金属领域的科技进步和生产技术水平，填补了贵金属行业生产技术缺乏实用工具书的空白。《手册》中的技术数据与资料翔实可靠、实用性强，具有一定的权威性，可作为工程技术部门、施工制造企业、科研设计院所和相关专业科技人员必备的工具书，也可作为高等院校工科相关专业师生的参考书。

《手册》涵盖了贵金属生产所涉及到的各种工艺过程，较详细地介绍了地质、采矿、选矿、冶金、尾矿处理、机电设备、分析测试、环境保护、技术经济分析和案例、贵金属化工产品深加工、贵金属材料的应用与发展等方面的专业知识、先进技术和新工艺，并附有常用数据资料及参考文献。

《手册》共分14篇，300多万字。参加编写的人员有(以姓氏汉语拼音为序)陈大经、陈瑞英、程耀先、党君祥、丁跃进、董凤书、符岩、管则皋、郭惠兰、惠学德、

姜涛、焦建团、李广明、李韧、李绥远、李增芳、李哲浩、李正大、梁有彬、刘庆春、刘文华、刘霞、刘正华、娄富昌、马文军、邱显扬、任克敏、师利熙、宋庆双、孙柏龄、孙豁然、孙凯年、唐洋、田文旗、王壁善、王海东、王宏勋、王满仓、王平户、王荣祥、王永录、魏以和、吴振祥、伍南通、谢纪元、邢洪波、姚香、袁玉霞、曾新民、张凤梧、张金钟、张鸣昕、张友芳、赵国义、赵红芬、周全法、朱贤国、邹蔚蔚、左玉明。

《手册》在筹备和编写过程中，得到了中国科学院和中国工程院院士王淀佐、中国工程院院士孙传尧、中国有色工程设计研究总院教授级高级工程师罗中兴等的关心指导，以及中国黄金集团公司和各参与单位的大力支持；邓军、高金昌、韩建秋、胡春融、黄蕊、蒋继穆、李续、刘琦、陆梅、秦晓鹏、任锦瑞、尚通明、孙国飞、孙兴家、汪丹、王天正、王彦慧、韦华南、谢长锦、谢志勤、薛文平、张飞、张忠汉（以姓氏汉语拼音为序）等同志审阅书稿，并提出具体修改意见和建议；黄金杂志社赵国君、邢万芳、张继武、李玉敏、赵玉娥、宿晓静、张莲荣、杨金艳等同志对书稿进行技术编审；另外，编者在《手册》编写过程中，参考了业内许多专家和学者的研究成果和技术论述等。对于他们的辛勤劳动，在此一并表示最诚挚的谢意！

《手册》涉及专业范围广、内容多，尽管经过反复修改和多次调整，但对各章节内容取舍、文字表述等方面难免有不足和遗漏之处，敬请读者批评指正，提出宝贵意见，以便再版时进一步提高《手册》的质量。

《贵金属生产技术实用手册》编委会

2009 年 12 月

总　目　录

上　册

第1篇　总　论

1　概述

1.1　金属元素
1.2　金属分类
1.3　贵金属的发现及命名
1.4　贵金属的用途

2　贵金属元素的基本性质

2.1　贵金属元素的物理性质
2.2　贵金属元素的化学性质

3　贵金属的化合物

3.1　金的化合物
3.2　银的化合物
3.3　铂的化合物
3.4　铑的化合物
3.5　钯的化合物
3.6　铱的化合物
3.7　锇的化合物
3.8　钌的化合物

4　热力学平衡图

4.1　溶液的电位 - pH 图
4.2　熔体相图
参考文献

第2篇　贵金属矿床

5　金矿床

5.1　中国金矿资源现状与特点
5.2　金的性质
5.3　金矿物类型及特征
5.4　金矿床成因类型
5.5　金矿床工业类型
5.6　金矿床的时、空分布特征
5.7　伴生金矿床
5.8　工业要求
5.9　金矿地质勘查

6　银矿床

6.1　中国银矿资源现状
6.2　银的性质
6.3　银矿物
6.4　银矿床类型
6.5　银矿床时、空分布及成矿区带划分
6.6　工业要求
6.7　银矿床地质勘查

7 铂族元素矿床

7.1 中国铂族金属矿产资源现状
7.2 铂族元素的性质
7.3 铂族元素矿物
7.4 铂族元素矿床类型
7.5 铂族元素矿床成矿的时、空分布
7.6 工业要求
参考文献

第3篇 贵金属采矿

8 岩金矿床露天开采

8.1 概述
8.2 缓帮开采
8.3 陡帮开采
8.4 采剥工作

9 岩金矿床地下开采

9.1 概述
9.2 全面采矿法
9.3 全面留矿采矿法
9.4 房柱采矿法
9.5 留矿采矿法
9.6 阶段矿房采矿法
9.7 上向分层干式充填采矿法
9.8 上向分层尾砂充填采矿法
9.9 上向分层胶结充填采矿法
9.10 上向进路充填采矿法
9.11 下向分层胶结充填采矿法
9.12 削壁充填采矿法
9.13 崩落采矿法
9.14 岩金矿山通风防尘与降温
9.15 岩金矿山防治水技术
参考文献

第4篇 贵金属选矿

10 概述

10.1 贵金属选矿
10.2 贵金属选矿的问题和展望

11 破碎与筛分

11.1 破碎
11.2 筛分
11.3 破碎筛分流程的选择
11.4 破碎设备
11.5 筛分设备
11.6 洗矿设备
11.7 破碎、筛分车间在生产中应注意的问题

12 磨矿与磨矿设备

12.1 概述
12.2 磨矿设备
12.3 分级与分级设备

13 选矿厂选别流程的计算

13.1 选别流程的计算
13.2 选矿厂矿浆流程的计算

14 重选

14.1 概述
14.2 贵金属重选常用设备
14.3 重选设备在国外岩金黄金矿山中的应用
14.4 中国黄金矿山采用的主要重选流程
14.5 砂铂矿的重选处理

15 浮选

15.1 概述

15.2 浮选基本原理
15.3 贵金属浮选
15.4 浮选药剂
15.5 浮选的发展趋势

16 磁选

16.1 磁选的基本原理
16.2 磁选设备及应用
16.3 磁选的应用

17 化学选矿

17.1 化学选矿的概念
17.2 化学选矿的特点
17.3 化学选矿的原则流程

18 其他选矿方法

18.1 手选
18.2 混汞提金
18.3 石蜡法
18.4 煤－油团聚法

19 选矿产品脱水

19.1 概述
19.2 脱水效率
19.3 普通浓缩机和高效浓缩机
19.4 过滤机

20 选矿厂取样及选矿厂试验

20.1 选矿厂取样
20.2 选矿厂实验与选矿实验室

21 选矿厂流程考查

21.1 流程考查的目的
21.2 流程考查的工作内容
21.3 流程考查的步骤和方法
21.4 流程考查中的注意事项
21.5 工艺流程的计算
21.6 流程考查报告的编写
21.7 贵金属选矿厂生产工艺流程考查

22 国内外贵金属一次资源选矿实践

22.1 国内外铂族金属选矿生产实践
22.2 国内外金、银一次资源选矿生产实践

23 尾矿资源的回收利用

23.1 紫金山金矿低品位矿石及尾矿综合利用
23.2 铜绿山铜矿尾矿回收
23.3 灵宝混汞—浮选尾矿的综合利用
23.4 南非东兰德金铀公司
参考文献

第5篇 金银冶金

24 概述

24.1 提取金、银的一般原则
24.2 金、银提取的原料与方法
24.3 金、银冶金的现状与发展

25 混汞法提金简介

26 氰化法

26.1 氰化法的理论基础
26.2 氰化法提金生产实践

27 非氰化提金方法

27.1 概述
27.2 硫脲法
27.3 水氯化法
27.4 硫代硫酸盐法提金
27.5 其他提金方法

28 从难处理金矿中提金方法

28.1 概述
28.2 难处理金矿生物氧化预处理工艺

28.3 加压氧化预处理工艺
28.4 焙烧法预处理工艺
28.5 几种预处理方法的比较

29 从阳极泥中提取金、银

29.1 阳极泥的处理
29.2 阳极泥火法处理工艺
29.3 阳极泥湿法处理工艺

30 金、银的精炼与铸锭

30.1 银的化学法精炼
30.2 金的化学法精炼
30.3 银电解精炼
30.4 金的电解精炼
30.5 金、银的铸锭
参考文献

下 册

第6篇 铂族金属冶金

31 概述

31.1 处理对象和原料
31.2 工艺的特点和选择原则
31.3 铂族金属冶金的现状与发展

32 初步富集工艺

32.1 概述
32.2 浮选精矿的造锍—吹炼富集
32.3 其他初步富集方法

33 富集和提取铂族金属精矿

33.1 富集提取的工艺原则
33.2 火法分离
33.3 磨矿、浮选分离
33.4 湿法分离
33.5 电解分离
33.6 低浓度铂族金属溶液的富集
33.7 元素硫的分离
33.8 低镍锍湿法浸出
33.9 制取铂族金属精矿的典型工艺

34 铂族金属的相互分离

34.1 精炼原料及处理原则
34.2 精矿的溶解
34.3 传统分离方法
34.4 分离的传统工艺流程

35 萃取和离子交换

35.1 萃取分离原理
35.2 贱金属的萃取分离
35.3 金的萃取
35.4 钯的萃取
35.5 铂的萃取
35.6 铑、铱的萃取
35.7 锇、钌的萃取
35.8 常用萃取设备及技术
35.9 溶剂萃取的典型工艺流程
35.10 离子交换
35.11 液膜法富集提取铂族金属

36 铂族金属提纯

36.1 概述
36.2 铂的提纯
36.3 钯的提纯
36.4 钌的提纯
36.5 锇的提纯
36.6 铑的提纯
36.7 铱的提纯

36.8 结语

参考文献

第7篇 尾矿设施

37 设计尾矿设施所需资料及来源

37.1 工艺资料
37.2 水文、气象资料
37.3 调查资料
37.4 测绘资料
37.5 工程水文地质勘测资料

38 尾矿库

38.1 尾矿库类型
38.2 库址选择的原则及要求
38.3 尾矿库等级划分
38.4 尾矿库防渗
38.5 国外尾矿库实例

39 尾矿坝

39.1 尾矿坝类型
39.2 初期坝
39.3 后期坝

40 尾矿库排水(洪)构筑物

40.1 防洪标准
40.2 排水(洪)构筑物

41 尾矿输送及排放

41.1 湿式泵站输送、泵站和管线
41.2 尾矿干式(过滤)排放

42 尾矿水回收及排放

42.1 尾矿库来水量
42.2 尾矿库出库水量

43 尾矿综合利用

44 尾矿库维护及生产管理

44.1 尾矿库维护
44.2 尾矿库安全监测
44.3 尾矿库安全生产管理

45 尾矿库复垦实例

46 尾矿库事故分析

46.1 尾矿库事故实例
46.2 导致事故原因及应吸取教训

参考文献

第8篇 矿井提升及选矿机电设备

47 矿井提升设备

47.1 概述
47.2 竖井提升容器
47.3 提升容器的选择计算
47.4 钢丝绳的选择计算
47.5 提升机选择
47.6 运动学和动力学计算
47.7 提升电动机的选择计算
47.8 矿井提升机
47.9 缠绕式提升机与井口的相对位置
47.10 矿井提升机拖动方式的选择

48 选矿设备

48.1 选矿设备概况
48.2 粉碎工艺设备
48.3 筛分、分级设备
48.4 选别机械设备
48.5 CJ 除尘器

49 贵金属矿山生产过程自动化

49.1 前言
49.2 控制系统和检测仪表
49.3 破碎过程自动化
49.4 磨矿过程自动化

49.5 浮选过程自动化
49.6 现代化控制技术在矿山中的应用
参考文献

第9篇 贵金属二次资源的回收与利用

50 概述

50.1 定义及特性
50.2 贵金属二次资源回收价值及在国际大循环中的地位
50.3 贵金属再生回收的发展和现状

51 贵金属二次资源的来源及主要回收工艺

51.1 主要来源及分类
51.2 收集、预处理、取样及分析
51.3 废料计价
51.4 废料回收工艺的选择

52 含银二次资源回收

52.1 概述
52.2 含银废液
52.3 固相感光材料
52.4 银及其合金废料
52.5 其他含银固体废料

53 含金二次资源回收

53.1 概述
53.2 金及其合金废料
53.3 镀金及表层含金废料
53.4 含金废液
53.5 低品位含金固体废料

54 含铂族金属二次资源回收

54.1 概述
54.2 铂族金属及其合金废料
54.3 含铂族金属废催化剂
54.4 低含量铂族金属固体废料
54.5 低含量铂族金属溶液
参考文献

第10篇 贵金属取样与测试

55 贵金属取样概述

55.1 取样的含义及基本要求
55.2 取样的基本原理
55.3 取样的基本方法
55.4 贵金属矿石的取样
55.5 金矿堆浸生产中的取样
55.6 黄金矿山选矿厂的取样
55.7 氰化厂生产过程中的取样
55.8 合质金分析取样
55.9 粗银的取样
55.10 纯金、纯银的取样
55.11 贵金属催化剂和二次资源废料的取样与加工
55.12 金属锭与高温熔体的取样

56 贵金属的火试金分析方法

56.1 火试金法的特点
56.2 火试金法的基本原理
56.3 器皿与设备
56.4 主要试剂及其作用
56.5 坩埚铅试金法
56.6 渣化法
56.7 铅试金法的应用
56.8 非铅试金法
56.9 铂族金属矿石试金分析

57 贵金属的富集与分离

57.1 金的富集与分离

57.2 银的富集与分离
57.3 铂、钯、铑和铱的富集与分离
57.4 锇和钌的富集与分离

58 贵金属的测定方法

58.1 分光光度法及其应用
58.2 滴定法
58.3 原子吸收光谱法及其应用
58.4 原子发射光谱法及其应用
58.5 电感耦合等离子体发射光谱法及其应用
58.6 电感耦合等离子体质谱法及其应用
参考文献

第11篇 黄金工业环境保护

59 黄金工业环境污染的来源及特点

59.1 岩金采矿
59.2 岩金选矿
59.3 难处理矿石的预处理
59.4 提金工艺
59.5 主要污染源及污染物汇总

60 黄金工业污染源与污染物对环境的影响

60.1 水污染物对环境的影响
60.2 固体废弃物对环境的影响
60.3 大气污染物对环境的影响
60.4 噪声的危害

61 黄金工业含氰废水治理

61.1 概述
61.2 含氰废水的深度处理方法
61.3 从含氰废水中回收氰化物的方法
61.4 从含氰废水中回收金的方法
61.5 含氰废水净化与循环使用
61.6 氰化物中毒症状及急救措施

62 黄金工业其他废水治理技术

62.1 含砷废水治理技术
62.2 重金属废水治理
62.3 浮选废水治理
62.4 悬浮物废水治理

63 固体废物处置和综合利用

63.1 黄金矿山固体废物
63.2 尾矿处置和综合利用
63.3 采矿废石处置与综合利用
63.4 其他固体废物的处置和利用
63.5 固体废物贮存、处置标准

64 粉尘、废气治理和冶炼烟尘回收

64.1 粉尘治理
64.2 二氧化硫的处理和回收
64.3 含砷废气处理
64.4 氮氧化物的治理
64.5 冶炼烟尘回收与废液处理

65 噪声的治理

65.1 噪声的来源
65.2 噪声的治理

66 生态环境保护、水土保持和土地复垦

66.1 生态环境保护
66.2 水土保持
66.3 土地复垦

67 环境保护管理

67.1 管理机构、管理办法与管理制度
67.2 清洁生产
67.3 建设项目
67.4 排污许可
67.5 环境监测
67.6 环境保护档案管理
参考文献

第12篇 贵金属技术经济及案例

68 技术经济理论和概念

68.1 概述
68.2 劳动定员和组织机构
68.3 投资
68.4 成本编制
68.5 财务分析
68.6 贵金属产品计价
68.7 黄金矿山“三率”指标

69 案例1 黄金市场(1)

69.1 黄金资源
69.2 黄金生产
69.3 黄金消费
69.4 黄金价格
69.5 金精矿原料市场

70 案例2 黄金市场(2)

70.1 概述
70.2 储量状况及其分布
70.3 供求分析
70.4 价格分析

71 案例3 黄金矿山项目

71.1 概述
71.2 规模方案比较
71.3 劳动组织及定员
71.4 资金使用及筹措
71.5 总成本费用
71.6 损益计算
71.7 财务评价
71.8 综合经济评价

72 案例4 黄金冶炼项目

72.1 项目概况和生产组织与管理
72.2 项目投资及资金筹措
72.3 成本与费用估算
72.4 财务分析

73 案例5 阳极泥处理工程技术方案

73.1 概述
73.2 各技术方案建设投资估算
73.3 经济效益分析
73.4 综合评价

74 案例6 铅阳极泥提金

74.1 概述
74.2 生产组织和定员
74.3 投资
74.4 成本与费用

75 案例7 含金废石堆浸项目

75.1 概述
75.2 劳动组织和劳动生产率
75.3 建设投资
75.4 流动资金估算
75.5 项目总投资及资金筹措与使用计划
75.6 生产成本及费用
75.7 产值和利润
75.8 评价指标
75.9 综合评价
75.10 综合技术经济指标

76 案例8 境外贵金属项目

76.1 概况
76.2 生产组织及定员
76.3 投资估算及资金筹措
76.4 成本与费用
76.5 损益计算
76.6 财务评价
76.7 结论与建议

77 案例9 铜阳极泥提取银和硒

77.1 概述
77.2 组织机构及劳动定员

77.3 项目总投资及资金筹措
77.4 成本费用计算
77.5 产品销售收入、税金及利润
77.6 财务效益评价
77.7 不确定性分析
77.8 综合评价

78 案例10 贵金属生产扩建项目

78.1 概述
78.2 组织机构及劳动定员
78.3 项目总投资及资金筹措
78.4 成本费用计算
78.5 产品销售收入、税金及利润
78.6 财务效益评价
78.7 不确定性分析
78.8 综合评价
参考文献

第13篇 贵金属化工产品深加工

79 银化工产品

79.1 硝酸银
79.2 氧化银、超细氧化银和纳米氧化银
79.3 氰化银钾和氰化银
79.4 超细银粉、片状银粉和纳米银粉
79.5 银盐感光材料和卤化银
79.6 银浆系列产品

80 金化工产品

80.1 氯酸金
80.2 氰化亚金钾
80.3 亚硫酸金钾(钠、铵)
80.4 超细金粉和纳米金粉
80.5 金水的生产

81 铂化工产品

81.1 氯铂酸
81.2 氯铂酸钾和氯铂酸铵
81.3 二亚硝基二氨合铂(Ⅱ)
81.4 二氯化铂和亚氯铂酸(盐)
81.5 二氧化铂

82 钯化工产品

82.1 二氯化钯
82.2 二氯化四氨合钯(Ⅱ)和二氯化二氨合钯(Ⅱ)
82.3 硝酸钯(Ⅱ)
82.4 二硝基四氨合钯(Ⅱ)
82.5 四氯合钯(Ⅱ)酸钾
82.6 氧化钯(Ⅱ)
82.7 钯炭催化剂

83 铑化工产品

83.1 三氯化铑
83.2 磷酸铑和硫酸铑
83.3 一氯三苯基膦合铑(Ⅰ)
83.4 三氧化铑

84 铱化工产品

84.1 氯铱酸和氯铱酸铵
84.2 水合二氧化铱

85 锇化工产品

85.1 从海绵锇粉制备四氧化锇
85.2 从块状锇制备四氧化锇

86 钌化工产品

86.1 四氧化钌和水合二氧化钌
86.2 三氯化钌
86.3 氯钌酸铵
参考文献

第14篇 贵金属材料的应用与发展

87 贵金属在电镀工业中的应用

87.1 镀金
87.2 镀银
87.3 镀铂族金属

88 贵金属在电子和陶瓷工业中的应用

88.1 贵金属合金电阻材料
88.2 贵金属触点材料
88.3 贵金属浆料在电子器件中的应用
88.4 贵金属在着色和掺杂玻璃中的应用
88.5 贵金属在敏感陶瓷中的应用
88.6 贵金属在陶瓷催化剂及器件中的应用

89 贵金属在医药行业中的应用

89.1 贵金属在牙科合金上的应用
89.2 贵金属在药物上的应用

90 贵金属纳米材料的应用

90.1 贵金属纳米材料及其分类
90.2 贵金属纳米材料的应用
参考文献

附 录

附录1 世界主要贵金属市场及各地交易时间
附录2 历年黄金价格
附录3 主要的贵金属矿物
附录4 常见标准筛
附录5 松散物料的堆积密度和安息角
附录6 矿浆密度换算表
附录7 贵金属冶炼产品的质量标准
附录8 地质勘查有关标准
附录9 重砂矿物分离质量要求
附录10 岩金矿床规模划分标准
附录11 矿床勘查类型有关参数
附录12 岩金勘查工程间距
附录13 岩金矿及其伴生组分工业指标参考
附录14 中国金矿床成因类型划分
附录15 金矿物的粒度及形状分类
附录16 岩金矿床工业类型
附录17 银矿床工业指标一般要求
附录18 银矿床伴生有用组分评价参考指标
附录19 中国主要的铂族金属矿床
附录20 中国铂族金属矿床成因分类
附录21 铂族金属的一般工业要求
附录22 化学元素周期表
参考文献

目　　录

第6篇　铂族金属冶金

31　概述 …… 3

31.1　处理对象和原料 …… 3

31.2　工艺的特点和选择原则 …… 5

31.3　铂族金属冶金的现状与发展 …… 7

31.3.1　世界铂族金属冶金的现状与发展 …… 7

31.3.2　中国铂族金属冶金的现状与发展 …… 11

32　初步富集工艺 …… 13

32.1　概述 …… 13

32.2　浮选精矿的造锍—吹炼富集 …… 13

32.2.1　造锍熔炼 …… 13

32.2.2　吹炼 …… 20

32.2.3　熔炼、吹炼过程中锇、钌的走向 …… 22

32.2.4　工业生产设备及实例 …… 23

32.3　其他初步富集方法 …… 35

32.3.1　还原熔炼 …… 35

32.3.2　直接从矿石中湿法提取铂族金属 …… 37

33　富集和提取铂族金属精矿 …… 41

33.1　富集提取的工艺原则 …… 41

33.2　火法分离 …… 42

33.2.1　分层熔炼 …… 42

33.2.2　挥发(气化) …… 44

33.3　磨矿、浮选分离 …… 47

33.4　湿法分离 …… 50

33.4.1　常压酸性浸出 …… 50

33.4.2　控制电位氯化浸出 …… 53

33.4.3　加压浸出 …… 57

33.4.4　焙烧－浸出 …… 63

33.5　电解分离 …… 66

33.5.1　镍电解和电溶 …… 66

33.5.2　铜和其他金属电解 …… 68

33.5.3　铂族金属电化学溶解的主要原因 …… 69

33.5.4　含铂族金属阳极泥的组成及特点 …… 70

33.5.5　矿浆电解 …… 71

33.6　低浓度铂族金属溶液的富集 …… 72

33.6.1　金属置换 …… 72

33.6.2　化学沉淀法 …… 74

33.6.3　离子交换和吸附 …… 75

33.7　元素硫的分离 …… 76

33.7.1　热滤及减压蒸馏脱硫 …… 76

33.7.2　湿法脱硫 …… 77

33.8　低镍锍湿法浸出 …… 78

33.9　制取铂族金属精矿的典型工艺 …… 79

34　铂族金属的相互分离 …… 91

34.1　精炼原料及处理原则 …… 91

34.2　精矿的溶解 …… 93
34.2.1　氯化溶解 …… 94
34.2.2　活化溶解 …… 98
34.2.3　优先蒸馏锇、钌 – 选择性溶解 …… 104
34.2.4　氯化焙烧—浸出及熔盐氯化 …… 106
34.2.5　电化溶解 …… 108
34.3　传统分离方法 …… 111
34.3.1　贱金属的进一步分离 …… 112
34.3.2　金与铂族金属的分离 …… 113
34.3.3　锇、钌与其他铂族金属的分离 …… 114
34.3.4　铂与钯、铑、铱的分离 …… 115
34.3.5　钯与其他铂族金属的分离 …… 116
34.3.6　铑、铱的相互分离 …… 117
34.4　分离的传统工艺流程 …… 117

35　萃取和离子交换 …… 124

35.1　萃取分离原理 …… 124
35.1.1　贵金属萃取体系 …… 124
35.1.2　萃取对象和一般分离顺序 …… 125
35.1.3　萃取机理 …… 126
35.1.4　常用萃取剂 …… 129
35.2　贱金属的萃取分离 …… 133
35.2.1　常用萃取剂 …… 133
35.2.2　应用实例 …… 134
35.3　金的萃取 …… 134
35.3.1　二丁基卡必醇(DBC)萃取 …… 135
35.3.2　甲基异丁基酮萃取 …… 137
35.3.3　二异辛基硫醚萃取 …… 138
35.3.4　仲辛醇及混合醇萃取 …… 139
35.3.5　胺氧化物萃取 …… 139
35.3.6　Minataur 法溶剂萃取 …… 140
35.3.7　乙醚萃取精制高纯金 …… 140
35.4　钯的萃取 …… 141
35.4.1　含硫萃取剂 …… 141
35.4.2　肟类萃取剂(Ox) …… 153
35.4.3　8 – 羟基喹啉类萃取剂(HQ) …… 156
35.4.4　其他萃取剂 …… 158
35.5　铂的萃取 …… 159
35.5.1　含磷类萃取剂 …… 160
35.5.2　含氮类萃取剂 …… 163
35.5.3　含硫类萃取剂 …… 168
35.5.4　螯合萃取剂 …… 169
35.6　铑、铱的萃取 …… 169
35.6.1　铑、铱溶液的预处理 …… 169
35.6.2　Ir^{4+} 的萃取 …… 171
35.6.3　铑的萃取 …… 177
35.7　锇、钌的萃取 …… 184
35.7.1　OsO_4、RuO_4 的萃取 …… 185
35.7.2　盐酸介质中锇、钌的萃取 …… 185
35.7.3　硝酸介质中锇、钌的萃取 …… 186
35.8　常用萃取设备及技术 …… 187
35.8.1　常用萃取设备 …… 187
35.8.2　常用萃取技术 …… 190
35.8.3　协同萃取 …… 190
35.8.4　铂族金属萃取工艺设计 …… 191
35.9　溶剂萃取的典型工艺流程 …… 192
35.9.1　国际镍公司阿克统(Acton)精炼厂 …… 193
35.9.2　英国 Royston 的 Matthey-Rusterburg 精炼厂 …… 194
35.9.3　南非郎侯(Lonrho)精炼厂 …… 195
35.9.4　中国金川有色金属公司 …… 196
35.10　离子交换 …… 197
35.10.1　离子交换树脂及交换机理 …… 197
35.10.2　研究结果及应用实例 …… 198
35.10.3　螯合树脂 …… 201
35.10.4　萃淋树脂 …… 203

35.11　液膜法富集提取铂族金属 …… 203
35.11.1　液膜法概述 …… 203
35.11.2　液膜法应用研究 …… 205
36　铂族金属提纯 …… 208
36.1　概述 …… 208
36.2　铂的提纯 …… 210
36.2.1　氧化水解法精制 …… 211
36.2.2　氯化铵反复沉淀法 …… 212
36.2.3　铂提纯工艺的选择和制定 …… 214
36.2.4　高纯铂的制取 …… 215
36.3　钯的提纯 …… 217
36.3.1　氯钯酸铵沉淀法 …… 217
36.3.2　二氯二氨配亚钯法 …… 217
36.3.3　高纯钯的制取 …… 219
36.4　钌的提纯 …… 220
36.4.1　硝酸赶锇—二次蒸馏法 …… 220
36.4.2　二段蒸馏法 …… 221
36.5　锇的提纯 …… 222
36.5.1　锇的提纯方法 …… 222
36.5.2　金川冶炼厂生产工艺 …… 224
36.6　铑的提纯 …… 224
36.6.1　提纯铑的常用方法 …… 225
36.6.2　铑粉的制备 …… 228
36.6.3　高纯铑的制取 …… 228
36.7　铱的提纯 …… 230
36.7.1　提纯铱的常用方法 …… 230
36.7.2　高纯铱制备 …… 233
36.8　结语 …… 234
参考文献 …… 234

第7篇　尾矿设施

37　设计尾矿设施所需资料及来源 …… 243
37.1　工艺资料 …… 243
37.2　水文、气象资料 …… 244
37.3　调查资料 …… 244
37.4　测绘资料 …… 245
37.5　工程水文地质勘测资料 …… 245
38　尾矿库 …… 246
38.1　尾矿库类型 …… 246
38.2　库址选择的原则及要求 …… 247
38.3　尾矿库等级划分 …… 247
38.4　尾矿库防渗 …… 248
38.5　国外尾矿库实例 …… 249
39　尾矿坝 …… 250
39.1　尾矿坝类型 …… 250
39.2　初期坝 …… 251
39.2.1　坝址选择原则 …… 251
39.2.2　初期坝高的确定 …… 251
39.2.3　坝体工程量估算 …… 252
39.2.4　透水堆石坝 …… 253
39.3　后期坝 …… 253
39.3.1　坝体平均坡度 …… 254
39.3.2　坝体排渗 …… 254
39.3.3　外坡面排水 …… 254
39.3.4　库内冲积滩(坡) …… 254
39.3.5　坝体稳定性分析 …… 254
40　尾矿库排水(洪)构筑物 …… 257
40.1　防洪标准 …… 257
40.2　排水(洪)构筑物 …… 257
40.2.1　洪水计算 …… 257
40.2.2　排水(洪)构筑物水力计算 …… 261
40.2.3　侧槽式溢洪道水力计算 …… 262
40.2.4　排水(洪)管道结构计算 …… 268

41　尾矿输送及排放 …… 272

41.1　湿式泵站输送、泵站和管线 …… 272
41.1.1　矿浆特性计算 …… 272
41.1.2　矿浆压力输送 …… 273
41.1.3　扬送设备选择 …… 312
41.1.4　尾矿浆输送选线 …… 314
41.1.5　尾矿输送成本 …… 315
41.2　尾矿干式(过滤)排放 …… 316
41.2.1　干式排放的条件 …… 316
41.2.2　主要设施 …… 316
41.2.3　干式排放成本 …… 317

42　尾矿水回收及排放 …… 318

42.1　尾矿库来水量 …… 318
42.2　尾矿库出库水量 …… 318

43　尾矿综合利用 …… 320

44　尾矿库维护及生产管理 …… 321

44.1　尾矿库维护 …… 321
44.2　尾矿库安全监测 …… 321
44.3　尾矿库安全生产管理 …… 322
44.3.1　尾矿库安全生产管理任务 …… 322
44.3.2　建立健全安全生产管理机构及规章制度 …… 322
44.3.3　尾矿库规划 …… 322

45　尾矿库复垦实例 …… 323

46　尾矿库事故分析 …… 324

46.1　尾矿库事故实例 …… 324
46.1.1　洪水漫溢溃坝 …… 324
46.1.2　坝坡失稳溃坝 …… 324
46.1.3　渗流破坏造成溃坝 …… 325
46.1.4　排水构筑物受损造成尾矿泄漏 …… 325
46.2　导致事故原因及应吸取教训 …… 325
参考文献 …… 326

第8篇　矿井提升及选矿机电设备

47　矿井提升设备 …… 329

47.1　概述 …… 329
47.2　竖井提升容器 …… 329
47.2.1　箕斗 …… 329
47.2.2　罐笼 …… 338
47.2.3　提升容器的辅助装置 …… 343
47.2.4　平衡锤 …… 344
47.3　提升容器的选择计算 …… 347
47.3.1　小时提升量的确定 …… 347
47.3.2　主提升时箕斗或矿车的选择 …… 347
47.3.3　罐笼规格选择 …… 348
47.4　钢丝绳的选择计算 …… 348
47.4.1　安全系数 …… 350
47.4.2　单绳提升的选择计算 …… 350
47.4.3　多绳提升的选择计算 …… 350
47.5　提升机选择 …… 351
47.5.1　缠绕式提升机主要尺寸的确定 …… 351
47.5.2　摩擦式提升机主要尺寸的确定 …… 352
47.6　运动学和动力学计算 …… 353
47.6.1　提升速度与加、减速度的确定 …… 353
47.6.2　竖井单绳缠绕式提升运动学和动力学参数计算 …… 354
47.6.3　竖井多绳摩擦式提升运动学与动力学参数

计算 …… 358
47.6.4 平衡锤配单容器提升运动学与动力学参数计算 …… 359
47.7 提升电动机的选择计算 …… 359
47.7.1 电动机选型原则 …… 359
47.7.2 提升电动机容量计算与选择 …… 360
47.7.3 校验过载系数 …… 361
47.7.4 提升设备的电耗计算 …… 361
47.8 矿井提升机 …… 362
47.8.1 单绳缠绕式提升机 …… 364
47.8.2 多绳摩擦式提升机 …… 373
47.9 缠绕式提升机与井口的相对位置 …… 376
47.9.1 井架高度 …… 376
47.9.2 卷筒中心至井筒中心线间的水平距离 …… 377
47.9.3 钢丝绳弱长 …… 377
47.9.4 钢丝绳偏角 …… 377
47.9.5 钢丝绳仰角 …… 378
47.10 矿井提升机拖动方式的选择 …… 378
47.10.1 拖动提升机的电动机类型选择 …… 378
47.10.2 各种拖动方式的特点及适用性 …… 379
47.10.3 拖动方式的选择原则 …… 380

48 选矿设备 …… 382

48.1 选矿设备概况 …… 382
48.2 粉碎工艺设备 …… 382
48.2.1 破碎设备 …… 382
48.2.2 磨矿设备 …… 413
48.3 筛分、分级设备 …… 421
48.3.1 筛分机械设备 …… 421
48.3.2 分级设备 …… 429
48.4 选别机械设备 …… 436
48.4.1 浮选设备 …… 436
48.4.2 磁选设备 …… 447
48.4.3 尼尔森选矿机 …… 459
48.5 CJ 除尘器 …… 463
48.5.1 简述 …… 463
48.5.2 CJ 除尘器简介 …… 464
48.5.3 应用实例 …… 466

49 贵金属矿山生产过程自动化 …… 467

49.1 前言 …… 467
49.2 控制系统和检测仪表 …… 467
49.2.1 控制系统 …… 467
49.2.2 检测仪表 …… 467
49.3 破碎过程自动化 …… 467
49.4 磨矿过程自动化 …… 468
49.4.1 球磨机给矿量控制 …… 468
49.4.2 分级机浓度控制 …… 468
49.4.3 砂泵池液位和分级机进口压力选择性控制 …… 468
49.5 浮选过程自动化 …… 469
49.5.1 矿浆金属回收率控制 …… 469
49.5.2 矿浆金属品位控制 …… 469
49.6 现代化控制技术在矿山中的应用 …… 470
参考文献 …… 470

第9篇　贵金属二次资源的回收与利用

50 概述 …… 475

50.1 定义及特性 …… 475
50.2 贵金属二次资源回收价值及在国际大循环中的地位 …… 476
50.2.1 金 …… 477
50.2.2 银 …… 477
50.2.3 铂族金属 …… 478
50.3 贵金属再生回收的发展和现状 …… 478
50.3.1 国外贵金属再生回收的发展和现状 …… 478
50.3.2 中国贵金属再生回收的

状况 …… 480

51 贵金属二次资源的来源及主要回收工艺 …… 481

51.1 主要来源及分类 …… 481
51.1.1 从材料用途和应用领域划分废料源 …… 481
51.1.2 产生贵金属废料的主要工业 …… 481
51.1.3 贵金属二次资源分类 …… 483
51.2 收集、预处理、取样及分析 …… 483
51.2.1 收集及预处理 …… 483
51.2.2 取样及成分分析 …… 484
51.2.3 取样分析的快速简易方法 …… 486
51.3 废料计价 …… 486
51.3.1 废料计价的主要因素 …… 486
51.3.2 贵金属市场价格对计价的作用 …… 487
51.4 废料回收工艺的选择 …… 487

52 含银二次资源回收 …… 488

52.1 概述 …… 488
52.2 含银废液 …… 489
52.2.1 金属置换法 …… 489
52.2.2 化学沉淀法 …… 490
52.2.3 电沉积法 …… 491
52.2.4 其他回收方法 …… 493
52.2.5 从废水中回收微量银 …… 494
52.3 固相感光材料 …… 496
52.3.1 火法从固相感光材料中回收银 …… 496
52.3.2 湿法从固相感光材料中回收银 …… 497
52.4 银及其合金废料 …… 500
52.4.1 预处理及简单再生工艺 …… 500
52.4.2 无机溶剂溶解法 …… 501
52.4.3 电化学溶解法 …… 503
52.5 其他含银固体废料 …… 504
52.5.1 废催化剂 …… 504
52.5.2 表层及复合金属废料 …… 505
52.5.3 电子废料 …… 506
52.5.4 其他废料 …… 509

53 含金二次资源回收 …… 513

53.1 概述 …… 513
53.2 金及其合金废料 …… 513
53.2.1 王水溶解法 …… 513
53.2.2 水溶液氯化法 …… 513
53.2.3 电化学溶解法 …… 514
53.3 镀金及表层含金废料 …… 515
53.3.1 退镀液退金 …… 515
53.3.2 碘法溶蚀金 …… 515
53.3.3 镀层高温剥离金 …… 516
53.3.4 细菌退镀金 …… 516
53.3.5 从废贴金件中回收金 …… 516
53.4 含金废液 …… 517
53.4.1 金属置换法 …… 517
53.4.2 还原沉淀法 …… 518
53.4.3 电沉积法 …… 519
53.5 低品位含金固体废料 …… 521

54 含铂族金属二次资源回收 …… 522

54.1 概述 …… 522
54.1.1 铂族金属废料的特点 …… 522
54.1.2 按废料的类型特征分类 …… 522
54.1.3 按物料所含的主要金属分类 …… 522
54.2 铂族金属及其合金废料 …… 523
54.2.1 预处理及简单再生 …… 523
54.2.2 无机酸溶解法 …… 524
54.2.3 碎化(活化)—溶解法 …… 526
54.2.4 电化学溶解法 …… 528
54.2.5 氯化焙烧—浸出和熔盐氯化法 …… 528
54.2.6 硫酸氢钠和碱熔法 …… 529
54.2.7 氧化挥发(蒸馏)法 …… 529
54.3 含铂族金属废催化剂 …… 530

54.3.1 概述 …… 530
54.3.2 预处理 …… 530
54.3.3 主要回收方法 …… 531
54.3.4 铂(铂合金)催化剂 …… 535
54.3.5 钯(负载钯)催化剂 …… 545
54.3.6 含其他贵金属催化剂 …… 549
54.3.7 均相催化剂 …… 550
54.4 低含量铂族金属固体废料 …… 553
54.4.1 表面薄层(膜) …… 553
54.4.2 电子废料 …… 553
54.4.3 废耐火材料及其他废料 …… 556
54.5 低含量铂族金属溶液 …… 564
54.5.1 金属置换法 …… 564
54.5.2 化学沉淀法 …… 564
54.5.3 离子交换和萃取法 …… 566
54.5.4 吸附法 …… 568
参考文献 …… 571

第10篇 贵金属取样与测试

55 贵金属取样概述 …… 583
55.1 取样的含义及基本要求 …… 583
55.1.1 取样的含义 …… 583
55.1.2 取样的代表性与均匀性 …… 583
55.1.3 取样代表性和均匀性的标志 …… 583
55.1.4 最低可靠取样量及取样误差 …… 584
55.2 取样的基本原理 …… 585
55.3 取样的基本方法 …… 586
55.3.1 矿山常用的人工取样方法 …… 586
55.3.2 金属及合金的取样方法 …… 587
55.3.3 贵金属熔融状态的取样方法 …… 588
55.3.4 贵金属粉末样品的取样方法 …… 588
55.3.5 贵金属电解液和废液的取样方法 …… 589
55.4 贵金属矿石的取样 …… 589
55.4.1 矿石样品的缩分和加工 …… 589
55.4.2 试样的取样量 …… 590
55.5 金矿堆浸生产中的取样 …… 591
55.5.1 堆浸矿石取样的作用及特点 …… 591
55.5.2 分析样品的采取 …… 592
55.6 黄金矿山选矿厂的取样 …… 593
55.6.1 选矿厂取样流程原则 …… 593
55.6.2 液体的取样 …… 593
55.7 氰化厂生产过程中的取样 …… 594
55.7.1 样品分类 …… 594
55.7.2 采样方法 …… 594
55.8 合质金分析取样 …… 595
55.8.1 水淬法 …… 595
55.8.2 铸片法 …… 595
55.8.3 钻孔法 …… 596
55.9 粗银的取样 …… 596
55.9.1 粗银锭的取样 …… 596
55.9.2 熔融粗银的取样 …… 598
55.9.3 粗银熔炼的取样 …… 598
55.10 纯金、纯银的取样 …… 599
55.10.1 纯金熔炼的取样 …… 599
55.10.2 纯银熔炼的取样 …… 599
55.10.3 纯金锭仲裁取样 …… 599
55.10.4 纯银锭仲裁取样 …… 599
55.10.5 银粒仲裁取样 …… 600
55.11 贵金属催化剂和二次资源废料的取样与加工 …… 600
55.11.1 催化剂的分类 …… 601
55.11.2 载体催化剂的取样与制备 …… 601
55.11.3 二次资源废料的取样 …… 602
55.12 金属锭与高温熔体的取样 …… 604
55.12.1 金属锭的取样 …… 605

55.12.2　金属熔体的取样 …… 605

56　贵金属的火试金分析方法 …… 607

56.1　火试金法的特点 …… 607
56.2　火试金法的基本原理 …… 608
56.3　器皿与设备 …… 608
56.3.1　器皿 …… 608
56.3.2　设备 …… 609
56.4　主要试剂及其作用 …… 609
56.4.1　熔剂 …… 609
56.4.2　还原剂 …… 610
56.4.3　氧化剂 …… 610
56.4.4　脱硫剂 …… 611
56.4.5　硫化剂 …… 611
56.4.6　捕集剂 …… 611
56.4.7　覆盖剂 …… 612
56.5　坩埚铅试金法 …… 612
56.5.1　熔炼反应 …… 612
56.5.2　配料 …… 614
56.5.3　影响熔炼的要素 …… 616
56.5.4　灰吹过程及影响因素 …… 617
56.5.5　分金操作及影响因素 …… 618
56.6　渣化法 …… 620
56.7　铅试金法的应用 …… 620
56.7.1　地质样品和矿石中金、银的测定 …… 620
56.7.2　合质金中金的测定 …… 622
56.7.3　含金原料和金合金中金的测定 …… 622
56.7.4　金锭和纯金中金的测定 …… 622
56.8　非铅试金法 …… 622
56.8.1　铋试金法 …… 622
56.8.2　锡试金法 …… 623
56.8.3　锑试金法 …… 623
56.8.4　硫化镍(镍锍)试金法 …… 623
56.9　铂族金属矿石试金分析 …… 624
56.9.1　铂族金属矿石试金分析特点 …… 624
56.9.2　镍锍试金法 …… 624

57　贵金属的富集与分离 …… 629

57.1　金的富集与分离 …… 629
57.1.1　沉淀、共沉淀法 …… 629
57.1.2　溶剂萃取法 …… 630
57.1.3　离子交换法 …… 632
57.1.4　活性炭法 …… 633
57.1.5　聚氨酯泡沫塑料法 …… 637
57.2　银的富集与分离 …… 639
57.2.1　沉淀、共沉淀法 …… 639
57.2.2　溶剂萃取法 …… 639
57.2.3　巯基棉法 …… 642
57.3　铂、钯、铑和铱的富集与分离 …… 643
57.3.1　溶剂萃取法 …… 644
57.3.2　离子交换法 …… 645
57.3.3　反相萃取色谱法 …… 647
57.3.4　沉淀法 …… 647
57.4　锇和钌的富集与分离 …… 648
57.4.1　蒸馏分离法 …… 648
57.4.2　萃取分离法 …… 650

58　贵金属的测定方法 …… 652

58.1　分光光度法及其应用 …… 652
58.1.1　金的分光光度测定 …… 653
58.1.2　银的分光光度测定 …… 655
58.1.3　铂族金属的分光光度测定 …… 658
58.2　滴定法 …… 663
58.2.1　滴定法测定金 …… 664
58.2.2　滴定法测定银 …… 665
58.2.3　滴定法测定铂族金属 …… 666
58.3　原子吸收光谱法及其应用 …… 667
58.4　原子发射光谱法及其应用 …… 667
58.5　电感耦合等离子体发射光谱法及其应用 …… 669
58.6　电感耦合等离子体质谱法及其应用 …… 670
参考文献 …… 670

第11篇　黄金工业环境保护

59　黄金工业环境污染的来源及特点 …… 675

59.1　岩金采矿 …… 675
59.1.1　大气污染物 …… 675
59.1.2　水污染物 …… 676
59.1.3　噪声污染 …… 676
59.1.4　固体废物 …… 676
59.1.5　放射性 …… 676
59.2　岩金选矿 …… 677
59.2.1　大气污染物 …… 677
59.2.2　废水 …… 677
59.2.3　噪声 …… 677
59.2.4　固体废物 …… 677
59.3　难处理矿石的预处理 …… 678
59.3.1　焙烧法 …… 678
59.3.2　生物氧化法 …… 678
59.4　提金工艺 …… 679
59.4.1　氰化法 …… 679
59.4.2　其他湿法提金工艺 …… 680
59.4.3　提纯冶炼 …… 681
59.5　主要污染源及污染物汇总 …… 681

60　黄金工业污染源与污染物对环境的影响 …… 684

60.1　水污染物对环境的影响 …… 684
60.1.1　含氰废水 …… 684
60.1.2　含硫氰酸盐废水 …… 686
60.1.3　含砷废水 …… 686
60.2　固体废弃物对环境的影响 …… 687
60.3　大气污染物对环境的影响 …… 688
60.3.1　对人体健康的危害 …… 688
60.3.2　对植物的危害 …… 689
60.3.3　对器物的危害 …… 690
60.4　噪声的危害 …… 690
60.4.1　噪声对人体的危害 …… 690
60.4.2　噪声对动物的影响 …… 691

61　黄金工业含氰废水治理 …… 692

61.1　概述 …… 692
61.1.1　含氰废水 …… 692
61.1.2　排放标准和相关环境质量标准 …… 694
61.1.3　含氰废水处理方法简介 …… 699
61.2　含氰废水的深度处理方法 …… 700
61.2.1　碱性氯化法 …… 700
61.2.2　因科法(SO_2－空气法) … 708
61.2.3　过氧化氢氧化法 …… 720
61.2.4　自然净化法 …… 722
61.2.5　活性炭氧化法 …… 725
61.2.6　生物氧化法 …… 730
61.2.7　OOT法 …… 731
61.2.8　电化学氧化法 …… 731
61.2.9　硫酸亚铁法 …… 732
61.3　从含氰废水中回收氰化物的方法 …… 733
61.3.1　酸化回收法(酸化—挥发—中和法) …… 733
61.3.2　两步沉淀法(酸化－沉淀－碱中和) …… 736
61.3.3　溶剂萃取法 …… 738
61.3.4　液膜萃取法 …… 741
61.3.5　离子交换法 …… 742
61.3.6　从硫氰化物废水中回收氰化物——Cotl's酸法 …… 746
61.4　从含氰废水中回收金的方法 …… 747
61.4.1　活性炭吸附法 …… 747
61.4.2　NK－1活性炭和MG高分子絮凝体 …… 750
61.5　含氰废水净化与循环使用 …… 750
61.5.1　含氰废水全循环条件 …… 750
61.5.2　废水(贫液)全循环工艺的水平衡 …… 750

61.5.3 常用的废水全循环工艺 …… 752
61.5.4 废水全循环工艺存在的问题 …… 752
61.5.5 废水全循环工艺应用 …… 753
61.6 氰化物中毒症状及急救措施 …… 754

62 黄金工业其他废水治理技术 …… 755

62.1 含砷废水治理技术 …… 755
62.1.1 含砷废水来源及危害 …… 755
62.1.2 化学法处理含砷废水 …… 755
62.1.3 物化法处理含砷废水 …… 756
62.1.4 微生物法处理含砷废水 …… 757
62.1.5 综合回收 …… 757
62.1.6 其他方法 …… 757
62.2 重金属废水治理 …… 758
62.2.1 重金属废水 …… 758
62.2.2 重金属废水治理方法 …… 758
62.3 浮选废水治理 …… 760
62.3.1 浮选废水 …… 760
62.3.2 浮选废水治理方法 …… 760
62.4 悬浮物废水治理 …… 761
62.4.1 悬浮物废水 …… 761
62.4.2 悬浮物废水治理方法 …… 761

63 固体废物处置和综合利用 …… 763

63.1 黄金矿山固体废物 …… 763
63.2 尾矿处置和综合利用 …… 763
63.2.1 尾矿及综合利用特点 …… 763
63.2.2 尾矿处置 …… 764
63.2.3 尾矿回收 …… 766
63.2.4 尾矿砂的综合利用 …… 768
63.3 采矿废石处置与综合利用 …… 768
63.3.1 采矿废石处置 …… 768
63.3.2 采矿废石综合利用 …… 769
63.4 其他固体废物的处置和利用 …… 770
63.4.1 废堆浸矿堆的处理 …… 770
63.4.2 其他固体废物的处理和利用 …… 771
63.5 固体废物贮存、处置标准 …… 772

64 粉尘、废气治理和冶炼烟尘回收 …… 774

64.1 粉尘治理 …… 774
64.1.1 采矿粉尘治理 …… 774
64.1.2 选矿粉尘治理 …… 774
64.1.3 运输粉尘治理 …… 775
64.2 二氧化硫的处理和回收 …… 775
64.2.1 二氧化硫的来源 …… 775
64.2.2 二氧化硫烟气的净化和回收 …… 775
64.3 含砷废气处理 …… 776
64.3.1 含砷废气的过程控制 …… 776
64.3.2 气体中砷化物的处理 …… 777
64.4 氮氧化物的治理 …… 777
64.4.1 氮氧化物及治理现状 …… 777
64.4.2 湿法冶炼中的氮氧化物 …… 778
64.4.3 氮氧化物的处理 …… 779
64.5 冶炼烟尘回收与废液处理 …… 781
64.5.1 冶炼烟尘锌的回收 …… 781
64.5.2 冶炼烟尘金、银的回收 …… 781

65 噪声的治理 …… 783

65.1 噪声的来源 …… 783
65.2 噪声的治理 …… 783
65.2.1 噪声治理的基本原理 …… 783
65.2.2 噪声治理的基本方法 …… 784
65.2.3 噪声源及治理措施 …… 784

66 生态环境保护、水土保持和土地复垦 …… 787

66.1 生态环境保护 …… 787
66.1.1 采矿 …… 787
66.1.2 选矿和提金 …… 788
66.1.3 绿化 …… 788
66.2 水土保持 …… 788

66.2.1　水土流失 …… 788
66.2.2　水土保持 …… 789
66.3　土地复垦 …… 789

67　环境保护管理 …… 791

67.1　管理机构、管理办法与管理制度 …… 791
67.1.1　环境保护管理机构 …… 791
67.1.2　环境保护管理办法与制度 …… 791
67.2　清洁生产 …… 792
67.2.1　清洁生产目的 …… 792
67.2.2　清洁生产措施 …… 792
67.3　建设项目 …… 792
67.3.1　环境影响评价 …… 792
67.3.2　“三同时” …… 793
67.3.3　项目竣工验收 …… 793
67.4　排污许可 …… 793
67.5　环境监测 …… 793
67.5.1　含氰废水的监测 …… 793
67.5.2　对粉尘的监测 …… 793
67.5.3　噪声的监测 …… 793
67.6　环境保护档案管理 …… 794
参考文献 …… 794

第12篇　贵金属技术经济及案例

68　技术经济理论和概念 …… 799

68.1　概述 …… 799
68.1.1　项目的前期工作 …… 799
68.1.2　项目技术经济评价 …… 802
68.1.3　工程项目的技术经济工作内容 …… 803
68.1.4　项目技术经济评价原理和依据 …… 803
68.2　劳动定员和组织机构 …… 804
68.2.1　生产组织和管理机构 …… 804
68.2.2　工作制度 …… 804
68.2.3　劳动定员 …… 805
68.2.4　工资和福利 …… 805
68.2.5　培训 …… 805
68.2.6　劳动生产率 …… 807
68.2.7　劳动定员表 …… 807
68.3　投资 …… 808
68.3.1　概述 …… 808
68.3.2　建设投资 …… 808
68.3.3　投资估算 …… 809
68.3.4　建设期利息估算 …… 815
68.3.5　建设投资初步估算 …… 815
68.3.6　流动资金估算 …… 817
68.4　成本编制 …… 819
68.4.1　成本的意义 …… 819
68.4.2　成本编制原则 …… 820
68.4.3　成本编制依据 …… 820
68.4.4　总成本费用的编制 …… 820
68.4.5　成本分析 …… 821
68.4.6　国外黄金生产成本 …… 822
68.5　财务分析 …… 823
68.5.1　概述 …… 823
68.5.2　财务分析内容 …… 824
68.5.3　财务评价指标数学模型 …… 824
68.5.4　主要评价报表表式 …… 828
68.6　贵金属产品计价 …… 835
68.6.1　贵金属市场和主要报价刊物 …… 835
68.6.2　成品金、成品银的计价 …… 835
68.6.3　金精矿、银精矿计价 …… 835
68.6.4　铜精矿含贵金属的计价 …… 835
68.6.5　铅精矿含贵金属的计价 …… 836
68.6.6　铜、铅阳极泥含贵金属的计价 …… 836
68.6.7　阳极泥买卖商业条款参考资料 …… 837

68.6.8 20世纪90年代国家制定的黄金白银中间产品价格计算办法 …… 838
68.7 黄金矿山“三率”指标 …… 840
69 案例1 黄金市场(1) …… 844
69.1 黄金资源 …… 844
69.1.1 世界黄金资源 …… 844
69.1.2 中国黄金资源 …… 845
69.2 黄金生产 …… 845
69.2.1 概况 …… 845
69.2.2 黄金生产成本 …… 845
69.3 黄金消费 …… 846
69.3.1 一般概念 …… 846
69.3.2 黄金的供应与需求 …… 847
69.3.3 中国黄金消费 …… 847
69.4 黄金价格 …… 848
69.4.1 黄金价格概述 …… 848
69.4.2 影响黄金价格的因素 …… 849
69.4.3 金价展望 …… 849
69.5 金精矿原料市场 …… 849
70 案例2 黄金市场(2) …… 850
70.1 概述 …… 850
70.2 储量状况及其分布 …… 850
70.3 供求分析 …… 850
70.3.1 国际市场 …… 850
70.3.2 国内市场 …… 851
70.4 价格分析 …… 851
71 案例3 黄金矿山项目 …… 853
71.1 概述 …… 853
71.2 规模方案比较 …… 855
71.3 劳动组织及定员 …… 857
71.4 资金使用及筹措 …… 860
71.4.1 总投资 …… 860
71.4.2 资金筹措 …… 860
71.4.3 资金使用计划 …… 860
71.5 总成本费用 …… 860
71.5.1 成本计算说明 …… 860
71.5.2 总成本费用 …… 861
71.6 损益计算 …… 866
71.6.1 销售收入 …… 866
71.6.2 销售税金及附加 …… 866
71.6.3 所得税 …… 866
71.6.4 税后利润 …… 866
71.7 财务评价 …… 867
71.7.1 清偿能力分析 …… 867
71.7.2 盈利能力分析 …… 868
71.7.3 不确定性分析 …… 869
71.8 综合经济评价 …… 870
72 案例4 黄金冶炼项目 …… 871
72.1 项目概况和生产组织与管理 …… 871
72.1.1 生产组织和机构设置 …… 871
72.1.2 工作制度、劳动定员和劳动生产率 …… 871
72.1.3 工资和培训 …… 871
72.2 项目投资及资金筹措 …… 872
72.2.1 投资估算 …… 872
72.2.2 项目总投资及资金筹措 …… 873
72.3 成本与费用估算 …… 873
72.3.1 估算说明 …… 873
72.3.2 主要车间成本和总成本费用 …… 875
72.4 财务分析 …… 877
72.4.1 产品产量、销售收入、税金和利润 …… 877
72.4.2 盈利能力 …… 879
72.4.3 不确定性分析 …… 879
72.4.4 综合评价 …… 881
73 案例5 阳极泥处理工程技术方案 …… 884
73.1 概述 …… 884
73.2 各技术方案建设投资估算 …… 884
73.3 经济效益分析 …… 885
73.3.1 成本 …… 885

73.3.2 收入和利润 …… 885
73.3.3 效益指标 …… 886
73.4 综合评价 …… 887

74 案例6 铅阳极泥提金 …… 888

74.1 概述 …… 888
74.2 生产组织和定员 …… 888
74.3 投资 …… 889
74.4 成本与费用 …… 889

75 案例7 含金废石堆浸项目 …… 892

75.1 概述 …… 892
75.2 劳动组织和劳动生产率 …… 892
75.3 建设投资 …… 892
75.4 流动资金估算 …… 893
75.5 项目总投资及资金筹措与使用计划 …… 893
75.6 生产成本及费用 …… 894
75.6.1 成本估算依据和说明 …… 894
75.6.2 生产成本及费用估算 …… 894
75.7 产值和利润 …… 895
75.8 评价指标 …… 896
75.9 综合评价 …… 896
75.10 综合技术经济指标 …… 897

76 案例8 境外贵金属项目 …… 899

76.1 概况 …… 899
76.2 生产组织及定员 …… 903
76.3 投资估算及资金筹措 …… 903
76.3.1 项目总投资 …… 903
76.3.2 资金筹措 …… 904
76.4 成本与费用 …… 905
76.4.1 成本费用计算说明 …… 905
76.4.2 设计产品产量 …… 905
76.4.3 总成本费用 …… 906
76.5 损益计算 …… 907
76.5.1 销售收入 …… 907
76.5.2 税费 …… 907
76.5.3 损益计算 …… 907
76.6 财务评价 …… 909
76.6.1 盈利能力分析 …… 909
76.6.2 不确定性分析 …… 909
76.6.3 综合经济评价 …… 910
76.7 结论与建议 …… 910

77 案例9 铜阳极泥提取银和硒 …… 911

77.1 概述 …… 911
77.2 组织机构及劳动定员 …… 913
77.2.1 组织机构 …… 913
77.2.2 工作制度及劳动定员 …… 913
77.3 项目总投资及资金筹措 …… 914
77.3.1 项目总投资 …… 914
77.3.2 资金使用及筹措 …… 914
77.4 成本费用计算 …… 915
77.4.1 计算范围及原则 …… 915
77.4.2 计算依据 …… 915
77.4.3 生产成本及费用 …… 917
77.5 产品销售收入、税金及利润 …… 919
77.5.1 销售收入、税金及利润 …… 919
77.5.2 销售税金及附加 …… 919
77.5.3 损益计算 …… 919
77.6 财务效益评价 …… 919
77.6.1 盈利能力分析 …… 919
77.6.2 清偿能力分析 …… 923
77.7 不确定性分析 …… 923
77.7.1 盈亏平衡分析 …… 923
77.7.2 敏感性分析 …… 923
77.8 综合评价 …… 924

78 案例10 贵金属生产扩建项目 …… 925

78.1 概述 …… 925
78.2 组织机构及劳动定员 …… 927
78.2.1 组织机构 …… 927
78.2.2 工作制度及劳动定员 …… 927
78.3 项目总投资及资金筹措 …… 929
78.3.1 项目总投资 …… 929
78.3.2 资金使用及筹措 …… 929
78.4 成本费用计算 …… 930
78.4.1 计算范围及原则 …… 930
78.4.2 计算依据 …… 930

78.4.3 生产成本及费用 …… 931
78.5 产品销售收入、税金及利润…… 932
78.5.1 销售收入、税金及利润…… 932
78.5.2 销售税金及附加 …… 932
78.5.3 损益计算 …… 933
78.6 财务效益评价 …… 933
78.6.1 盈利能力分析 …… 933
78.6.2 清偿能力分析 …… 933
78.7 不确定性分析 …… 934
78.7.1 盈亏平衡分析 …… 934
78.7.2 敏感性分析 …… 934
78.8 综合评价 …… 934
参考文献 …… 935

第13篇 贵金属化工产品深加工

79 银化工产品 …… 939
79.1 硝酸银 …… 939
79.1.1 主要用途 …… 939
79.1.2 生产方法 …… 939
79.2 氧化银、超细氧化银和纳米氧化银 …… 942
79.2.1 主要用途 …… 942
79.2.2 普通氧化银生产方法 …… 943
79.2.3 超细氧化银和纳米氧化银生产方法 …… 944
79.3 氰化银钾和氰化银 …… 944
79.3.1 主要用途 …… 945
79.3.2 生产方法 …… 945
79.4 超细银粉、片状银粉和纳米银粉 …… 947
79.4.1 主要用途 …… 947
79.4.2 超细银粉的生产方法 …… 947
79.4.3 片状银粉的生产方法 …… 948
79.4.4 纳米银粉的生产方法 …… 949
79.5 银盐感光材料和卤化银 …… 950
79.5.1 银盐感光材料的结构 …… 950
79.5.2 卤化银乳剂的制备 …… 951
79.5.3 溴化银的生产方法 …… 951
79.5.4 碘化银的生产方法 …… 952
79.5.5 氯化银的生产方法 …… 953
79.6 银浆系列产品 …… 953
79.6.1 主要用途 …… 953
79.6.2 银浆的组成 …… 954
79.6.3 生产方法 …… 954

80 金化工产品 …… 956
80.1 氯酸金 …… 956
80.1.1 主要用途 …… 956
80.1.2 生产方法 …… 956
80.2 氰化亚金钾 …… 957
80.2.1 主要用途 …… 957
80.2.2 生产方法 …… 957
80.3 亚硫酸金钾(钠、铵) …… 960
80.3.1 主要用途 …… 960
80.3.2 生产方法 …… 961
80.4 超细金粉和纳米金粉 …… 961
80.4.1 主要用途 …… 961
80.4.2 抗坏血酸作还原剂生产超细金粉方法 …… 962
80.4.3 纳米级金粉的生产方法 …… 962
80.5 金水的生产 …… 963
80.5.1 主要用途 …… 963
80.5.2 传统金水的制备工艺 …… 963
80.5.3 耐高温烧结金水的制备方法 …… 965

81 铂化工产品 …… 966
81.1 氯铂酸 …… 966
81.1.1 主要用途和制备原理 …… 966
81.1.2 生产方法 …… 967
81.2 氯铂酸钾和氯铂酸铵 …… 967
81.2.1 主要用途和制备原理 …… 967
81.2.2 制备方法 …… 967

81.3　二亚硝基二氨合铂(Ⅱ) …… 968
81.3.1　主要用途和制备原理 …… 968
81.3.2　制备方法 …… 968
81.4　二氯化铂和亚氯铂酸(盐) …… 968
81.4.1　制备原理 …… 968
81.4.2　制备方法 …… 968
81.5　二氧化铂 …… 969
81.5.1　主要用途和制备原理 …… 969
81.5.2　固相法制备二氧化铂 …… 969
81.5.3　液相法制备二氧化铂 …… 969

82　钯化工产品 …… 971

82.1　二氯化钯 …… 971
82.1.1　主要用途和制备原理 …… 971
82.1.2　生产方法 …… 971
82.2　二氯化四氨合钯(Ⅱ)和二氯化二氨合钯(Ⅱ) …… 972
82.2.1　主要用途和制备原理 …… 972
82.2.2　制备方法 …… 972
82.3　硝酸钯(Ⅱ) …… 972
82.3.1　主要用途和制备原理 …… 972
82.3.2　制备方法 …… 973
82.4　二硝基四氨合钯(Ⅱ) …… 973
82.4.1　主要用途和制备原理 …… 973
82.4.2　制备方法 …… 973
82.5　四氯合钯(Ⅱ)酸钾 …… 973
82.5.1　主要用途和制备原理 …… 973
82.5.2　制备方法 …… 973
82.6　氧化钯(Ⅱ) …… 974
82.6.1　主要用途和制备原理 …… 974
82.6.2　制备方法 …… 974
82.7　钯炭催化剂 …… 974
82.7.1　主要用途和制备原理 …… 974
82.7.2　制备方法 …… 974

83　铑化工产品 …… 975

83.1　三氯化铑 …… 975
83.1.1　主要用途和制备原理 …… 975
83.1.2　制备方法 …… 975
83.2　磷酸铑和硫酸铑 …… 976
83.2.1　主要用途和制备原理 …… 976
83.2.2　制备方法 …… 976
83.3　一氯三苯基膦合铑(Ⅰ) …… 976
83.4　三氧化铑 …… 977
83.4.1　主要用途和制备原理 …… 977
83.4.2　制备方法 …… 977

84　铱化工产品 …… 978

84.1　氯铱酸和氯铱酸铵 …… 978
84.1.1　高温氯化法 …… 978
84.1.2　碱熔法 …… 978
84.2　水合二氧化铱 …… 979

85　锇化工产品 …… 980

85.1　从海绵锇粉制备四氧化锇 …… 980
85.2　从块状锇制备四氧化锇 …… 980

86　钌化工产品 …… 981

86.1　四氧化钌和水合二氧化钌 …… 981
86.2　三氯化钌 …… 982
86.3　氯钌酸铵 …… 982
参考文献 …… 982

第14篇　贵金属材料的应用与发展

87　贵金属在电镀工业中的应用 …… 985

87.1　镀金 …… 985
87.1.1　氰化物镀金 …… 985
87.1.2　柠檬酸盐酸性镀金 …… 987
87.1.3　亚硫酸盐碱性镀金 …… 988
87.1.4　金合金电镀 …… 990
87.2　镀银 …… 993
87.2.1　氰化物镀银 …… 993
87.2.2　银合金电镀 …… 998
87.3　镀铂族金属 …… 1004
87.3.1　镀铂 …… 1004

87.3.2 镀钯 …… 1005
87.3.3 镀铑 …… 1007
87.3.4 镀铱 …… 1010
87.3.5 镀锇 …… 1010
87.3.6 镀钌 …… 1010

88 贵金属在电子和陶瓷工业中的应用 …… 1012

88.1 贵金属合金电阻材料 …… 1012
88.1.1 绕线电阻材料 …… 1012
88.1.2 非绕线电阻材料 …… 1015
88.2 贵金属触点材料 …… 1017
88.2.1 纯贵金属触点材料 …… 1017
88.2.2 贵金属合金触点材料 …… 1019
88.2.3 贵金属复合触点材料 …… 1021
88.3 贵金属浆料在电子器件中的应用 …… 1021
88.3.1 贵金属电子浆料的种类与发展状况 …… 1021
88.3.2 厚膜电子浆料 …… 1026
88.3.3 合金焊料 …… 1029
88.3.4 厚膜应变电阻浆料 …… 1030
88.3.5 片式器件 …… 1031
88.3.6 贵金属在高温超导体中的应用 …… 1032
88.4 贵金属在着色和掺杂玻璃中的应用 …… 1033
88.4.1 金属胶体着色玻璃 …… 1033
88.4.2 光色硼硅酸盐玻璃 …… 1033
88.4.3 防辐射玻璃和耐辐射玻璃 …… 1034
88.5 贵金属在敏感陶瓷中的应用 …… 1034
88.5.1 气体敏感陶瓷 …… 1034
88.5.2 氧气传感器 …… 1035
88.5.3 湿度传感器 …… 1036
88.5.4 热敏陶瓷 …… 1037
88.6 贵金属在陶瓷催化剂及器件中的应用 …… 1038
88.6.1 陶瓷催化剂 …… 1038
88.6.2 多层陶瓷器件 …… 1040
88.6.3 多层陶瓷组件 …… 1042

89 贵金属在医药行业中的应用 …… 1043

89.1 贵金属在牙科合金上的应用 …… 1043
89.1.1 牙科用金属材料的条件 …… 1043
89.1.2 贵金属牙科材料的种类和性能 …… 1043
89.1.3 贵金属牙科材料的性能影响因素 …… 1044
89.2 贵金属在药物上的应用 …… 1045
89.2.1 含铂抗癌药物 …… 1045
89.2.2 含金药物 …… 1048
89.2.3 含银药物 …… 1050
89.2.4 含其他贵金属药物 …… 1050

90 贵金属纳米材料的应用 …… 1052

90.1 贵金属纳米材料及其分类 …… 1052
90.1.1 非负载型贵金属纳米材料 …… 1052
90.1.2 负载型贵金属纳米材料 …… 1054
90.1.3 贵金属新型原子簇 …… 1055
90.1.4 贵金属膜材料 …… 1056
90.1.5 贵金属纳米复合材料 …… 1056
90.2 贵金属纳米材料的应用 …… 1056
90.2.1 电子工业 …… 1056
90.2.2 催化剂行业 …… 1059
90.2.3 医药行业 …… 1064
90.2.4 生物分析领域 …… 1065
90.2.5 电分析化学 …… 1068
90.2.6 其他行业 …… 1069

参考文献 …… 1069

附　录

附录 1　世界主要贵金属市场及各地交易时间 …… 1073
附录 2　历年黄金价格 …… 1074
附录 3　主要的贵金属矿物 …… 1075
附录 4　常见标准筛 …… 1078
附录 5　松散物料的堆积密度和安息角 …… 1080
附录 6　矿浆密度换算表 …… 1081
附录 7　贵金属冶炼产品的质量标准 …… 1084
附录 8　地质勘查有关标准 …… 1086
附录 9　重砂矿物分离质量要求 …… 1089
附录 10　岩金矿床规模划分标准 … 1089
附录 11　矿床勘查类型有关参数 … 1090
附录 12　岩金勘查工程间距 …… 1091
附录 13　岩金矿及其伴生组分工业指标参考 …… 1091
附录 14　中国金矿床成因类型划分 …… 1092
附录 15　金矿物的粒度及形状分类 …… 1093
附录 16　岩金矿床工业类型 …… 1094
附录 17　银矿床工业指标一般要求 …… 1096
附录 18　银矿床伴生有用组分评价参考指标 …… 1096
附录 19　中国主要的铂族金属矿床 …… 1097
附录 20　中国铂族金属矿床成因分类 …… 1098
附录 21　铂族金属的一般工业要求 …… 1099
附录 22　化学元素周期表 …… 1100
参考文献 …… 1100

第6篇　铂族金属冶金

贵金属生产技术实用手册

第1篇　总论
第2篇　贵金属矿床
第3篇　贵金属采矿
第4篇　贵金属选矿
第5篇　金银冶金
● 第6篇　铂族金属冶金
第7篇　尾矿设施
第8篇　矿井提升及选矿机电设备
第9篇　贵金属二次资源的回收与利用
第10篇　贵金属取样与测试
第11篇　黄金工业环境保护
第12篇　贵金属技术经济及案例
第13篇　贵金属化工产品深加工
第14篇　贵金属材料的应用与发展
附　录

31

概　　述

31.1　处理对象和原料

一般矿石中铂族金属的品位都很低(大多低于 10 g/t),通常无法直接提取,需要经过复杂、冗长的处理过程逐步富集,才能获得含铂族金属较高的精矿(或富集物),然后再进一步富集、分离、提纯得到纯金属。

现代工业开采的铂矿资源绝大多数是含铂族金属的硫化铜镍矿,可大致分为三种类型:

(1) 铂族金属含量较高,具有单独提取价值,并可附带回收镍、铜,如南非布什维尔德杂岩(Bushveld Complex)中的麦伦斯基(Merensky)及 UG-2(Upper Group-2)矿脉和美国的斯蒂尔瓦特(Stillwater)钯铂矿。这些矿床中所含铂族金属一般占矿石总价值的 4/5 以上,主要作为铂族金属矿床开发。

(2) 镍、铜含量高,其中的镍就具有单独开采价值,所含的铂族金属需要综合回收,如加拿大萨德伯里(Sudbury)镍矿和中国金川镍矿。这些矿床的价值以镍为主,铂族金属约占矿石总价值的 1/10 或以下,主要是作为镍矿床开发。

(3) 铂族金属和镍、铜含量都比较高,如俄罗斯诺里尔斯克(Norilsk)及塔尔纳赫(Talnakh)的铂族金属硫化铜镍矿,矿床价值虽以镍为主,但铂族金属也约占矿石总价值的 1/5,其中某些富铂族金属矿段的铂族金属含量还要高些。

现代开采的主要铂族金属矿石,其共同特点是硫化铜镍矿物含量远高于铂族金属矿物。矿石中的铂族金属含量为:南非麦伦斯基及 UG-2 矿脉约 8 g/t,美国斯蒂尔瓦特钯铂矿 22 g/t,俄罗斯诺里尔斯克矿床 3.8 g/t,加拿大萨德伯里矿 0.8 g/t,中国金川矿床 0.4 ~ 0.5 g/t。而镍、铜含量,最低的 UG-2 矿脉也分别为 0.09%、0.03%,一般约为 0.2%、0.15%,高的如俄罗斯诺里尔斯克矿床则为 2.4%、3.0%。

铂族金属冶金最主要的处理对象和原料,正是通过浮选等多种选矿手段得到的各类硫化铜镍精矿,其代表性成分见表 31-1。其他的次要原料,则是通过多种途径获得的各种含铂族金属物料(见表 31-2)。

表 31-1　铂族金属冶金的主要处理对象和原料　　(g/t)

主要共生有价金属品位	硫化铜镍浮选精矿								
	南非吕斯腾堡混合精矿	南非 J-M 混合精矿	南非 UG-2 混合精矿	俄罗斯诺里尔斯克混合精矿	加拿大萨德伯里分选镍精矿	美国斯蒂尔瓦特浮选精矿(1)	美国斯蒂尔瓦特浮选精矿(2)	中国金川混合精矿	中国金宝山混合精矿
Ni①	4.0	0.7	2.4	10 ±	>10	0.66	0.24	6 ±	4.0
Cu①	2.3	0.9	1.2	13 ±	5 ±	0.86	0.35	2.7 ±	3.5

续表 31-1

主要共生有价金属品位	硫化铜镍浮选精矿								
	南非吕斯腾堡混合精矿	南非 J-M 混合精矿	南非 UG-2 混合精矿	俄罗斯诺里尔斯克混合精矿	加拿大萨德伯里分选镍精矿	美国斯蒂尔瓦特浮选精矿(1)	美国斯蒂尔瓦特浮选精矿(2)	中国金川混合精矿	中国金宝山混合精矿
Pt	90 ±	120 ±	180 ±	5 ±	2 ±	115	34.2	1.06	34
Pd	45 ±	310 ±	150 ±	15 ±	2 ±	305	108.9	0.65	49.3
Rh		10.3				10.31		0.08	1.4
Ir		1.9				1.9		0.17	
Ru	10~15		20~30	5 ±	1~1.5			0.15	
Os								0.22	
Au						6.8		0.50	
贵金属合计 /g·t^{-1}	150 ±	445 ±	360 ±	20~25	4~6	440 ±	146 ±	2~3	85 ±

注:同一矿床由于矿点、开采时间不同,成分有较大差异,因此只是根据众多报道及数据列出其大致成分。同一矿床脉石成分也相差较大,不同矿床差别更大,如南非吕斯腾堡混合精矿含:Fe 15%、S 10%、MgO 15%、CaO 3%、SiO_2 39%;而 UG-2 混合精矿则含 Cr_2O_3 3.2%。

① 单位为%。

表 31-2 铂族金属冶金次要的处理对象和原料 (%)

主要共生有价金属品位	砂铂、原生铂矿重选精矿			锇化铱矿重选精矿		前苏联电解镍所得阳极泥	铜阳极泥	
	早期砂铂矿所产富铂精矿	美国阿拉斯加砂铂矿重选精矿	南非吕斯腾堡氧化矿重选精矿	南非维特沃特斯兰德金矿所产锇化铱精矿	各地锇化铱精矿		美国南威尔公司铜厂	中国云南冶炼厂
Ni						27.6		
Cu	0.5~8				<0.5	15	8.77	2.5
Pt	69~75	铂族金属合计约 90	30~35	8~13	1.1~21	4.0	10①	3①
Pd	<0.2		4~6			12.2	10①	10①
Rh	0.6~1			1	0.16~3.3	0.3		
Ru			0.5	12~15	痕~18.3			
Os				33~36	21~46			
Ir	1.5~7	4~33②		29~36	24.5~77	0.1		
Au	<0.24		2~3			0.2	0.55	0.02
贵金属合计	90 ±	90 ±	36~45					

注:由于物料来源不同,每一个样品的成分差异很大,在此只能列出其大致范围或某个别物料的成分。

① 单位为 g/t;

② 包括在铂族金属合计中,因波动大而单独列出。

铂族金属硫化铜镍精矿的主要组成可以大致分为三类:

(1) 铂族金属(及金、银)虽是处理此类物料的主要回收对象,但在精矿中只是微量组分,高的不超过 0.05%(500 g/t),低的仅为 0.0002%(2 g/t),很难直接回收。

（2）镍、铜、钴等重有色金属硫化物约占4% ~25%（美国斯蒂尔瓦特浮选精矿可低至0.6%），是重要的回收对象；而对于仅含微量铂族金属的精矿，它们则是主要回收对象，铂族金属仅属于附带回收。它们同时也是富集回收贵金属的主要载体。因此在粗炼阶段，可以说就是镍、铜硫化物的冶炼。

（3）未列出的硅、铝酸盐脉石和铁硫化物，如硅酸镁、硅酸铁、硅酸钙、氧化铝、黄铁矿等，一般占精矿总量的70% ~90%，是需要通过冶炼过程除去的主要成分。粗炼（富集）的主要目的就是分离它们和使之废弃。

多数铜冶炼厂的铜电解阳极泥及其他一些冶炼副产品中，一般仅含有痕~微量的铂族金属，多数通过金、银精炼或在某些特定过程中富集回收。现在仅占世界产量很少份额的砂铂矿及锇化铱精矿，因为铂族金属品位较高，可直接进入精炼工段。

31.2　工艺的特点和选择原则

铂族金属冶炼厂处理的主要物料虽然已经通过选矿富集，但其中的铂族金属品位仍然很低，通常需要经过两大冶金阶段，即提取（富集、粗炼）和精炼（分离、提纯）。其冶金过程远比一般有色金属繁杂而冗长。

针对现代处理的主要物料，铂族金属冶金的工艺特点可以大致归纳列入表31-3。

表31-3　铂族金属矿物原料的分类

分类	类　型	主要特点	典型资源	冶金工艺特点
铂族金属为主的矿石	麦伦斯基型矿石	铂族金属含量高，为主要回收对象；铜、镍主要以硫化物形态存在，可一起回收	南非布什维尔杂岩中的麦伦斯基矿脉；津巴布韦的“大岩脉”；美国斯蒂尔瓦特杂岩	铂族金属和铜、镍一起回收；浮选精矿多选用熔炼—湿法—精炼工艺
	铬铁矿型矿石	铂族金属含量高，为主要回收对象；铜、镍含量低，但铬铁矿含量高	南非布什维尔德UG-2矿脉；津巴布韦的“大岩脉”；美国斯蒂尔瓦特杂岩下部的铬铁岩	铂族金属和铜、镍一起回收；浮选精矿多选用熔炼—湿法—精炼工艺，但在熔炼时需适应精矿中铬铁矿含量高的特点
	纯橄榄岩管状矿脉	在带状、管状超镁铁质岩体中，一般与铬铁矿相关，其中含硫化矿较少	南非布什维尔德杂岩的东部和西部的一些剖面；俄罗斯乌拉尔的下塔吉尔及远东阿尔丹	
	砂矿型矿石	回收对象为铂族金属和金	俄罗斯乌拉尔砂铂矿；美国阿拉斯加砂铂矿	选矿所得的高品位精矿，可直接进行贵金属精炼
镍铜矿	镍、铜为主的矿石	矿石中镍有单独回收价值，所含铂族金属需共同（诺里尔斯克）或附带回收（萨德伯里、金川）	俄罗斯诺里尔斯克矿；俄罗斯塔尔纳赫矿；加拿大萨德伯里矿；中国金川镍矿	前段为硫化铜镍矿提取工艺，得贵金属富集物后进一步处理
低品位矿	混合型矿	铂族金属含量低，属于单独回收，在经济上不合算，其他有价金属含量也不高	中国弥渡金宝山钯铂矿和元谋朱布铂钯矿	需用特殊工艺予以综合回收
副产品	有色金属电解阳极泥	含有较多的金、银及其他金属，铂族金属含量不高	主要是硫化镍矿冶炼产出的阳极泥及部分铜、铅阳极泥	需经火法、湿法处理富集后回收
	金电解母液	以杂质存在于金电解母液中	某些金电解企业	通常采用湿法回收

对于各地含铂族金属硫化铜镍精矿，虽然回收价值和重点对象有所不同，但这些精矿都有一个共同的特点：硫化铜镍矿物的含量（铜、镍含量分别为4% ~25%）远远高于铂族金属的含量（0.00x% ~0.0x%）。因此在矿石处理的前期，通常都是以共生的镍、铜作为主要回

收对象，实质上就是处理硫化铜镍矿石。不同之处仅在于其目的是以铜、镍作为载体，使铂族金属有效地与脉石和其他成分分离，尽量得到富集，然后再通过进一步的分离、富集，获得铂族金属富集物（精矿）。提取工艺通常是：选矿得到硫化铜镍精矿，熔炼得到低锍，吹炼产出高锍。在此阶段，铂族金属（及金）和铜、镍都一起富集在高锍中。对于以镍、铜回收为主要对象的物料，则需要继续在提取镍的过程中富集铂族金属，以获得铂族金属富集物；而对于铂族金属含量高且作为主要回收对象的物料，则可以高锍为对象，选择进一步富集、回收铂族金属的工艺。

和一般有色金属冶金工艺相比，铂族金属冶金工艺更加复杂、冗长，通常可分为4个阶段。

第一阶段，初步富集。即通过各种冶金（有时还包括选矿等）工艺，处理选矿获得的含铂族金属精矿，使其中的微量铂族金属进一步与大量脉石及铁化合物等分离，得到初步富集。处理工艺多为：硫化铜镍精矿经熔炼得铜镍铁锍（俗称低冰镍），吹炼产出铜镍高锍（俗称高冰镍）。在此阶段，铂族金属（及金、银）和铜、镍都一起富集在高锍中。富集阶段的工艺和一般硫化铜镍矿的处理大致相同，其主要区别在于，此类精矿中 MgO 或 Cr_2O_3 的含量比一般的镍硫化物精矿高，需要在渣型、熔剂配比和熔炼炉型等方面妥当选择。此阶段的重点是镍、铜的回收，但需要关注铂族金属的走向、分散和回收情况，力求在提取镍、铜的同时高效回收铂族金属。

第二阶段，提取铂族金属精矿，通常从高锍开始。因物料成分、生产条件等多种因素的差异以及工艺的不断创新和改进，不同的冶炼厂或同一冶炼厂在不同的时期采用的处理工艺往往不大相同，但这些工艺的主要目标都是使贵金属与铜、镍等重金属基本分离，以获得铂族金属精矿（富集物）。

第一、二阶段合称为铂族金属的提取阶段，即是采用各种冶金工艺从物料中提取铂族金属精矿的过程。按照传统的标准，铂族金属精矿中铂族金属和金含量应大于45%，但随着萃取等新工艺的引入，在更低贵金属含量时就可进入精炼工序，从而使此标准有所降低。此阶段的作业通常都是在镍（或其他重金属）冶炼厂或铂族金属冶炼厂的前置工段中进行。

第三阶段，铂族金属分离，获得单一金属（或化合物）。可以说从处理铂族金属精矿（富集物）开始，才正式进入了铂族金属的冶金过程。在铂族金属精炼厂（或车间、工段），通常是先采用各种工艺流程，使精矿中的铂族金属进一步和其他物料分离并实现铂族金属间的粗分，然后再提炼为单个的铂族金属或其化合物产品。

第四阶段，单一金属（或化合物）提纯，制取各种纯度的产品。一般分离得到的单个铂族金属产品纯度不高，通常需要根据产品用途的不同，进一步精制为纯的或高纯的产品。

第三、四阶段合称为铂族金属的精炼阶段，其任务是通过各种冶金工艺处理铂族金属精矿，获得符合使用要求的各种纯度的单一铂族金属（或其化合物）。

砂铂矿、锇铱矿和某些原生铂矿，通过选矿手段就可以获得以铂族金属为主的精矿，可直接进入精炼阶段；其他的大多数物料则往往需要根据其特点选择适宜的处理工艺，经多次富集、分离才能获得贵金属精矿（富集物）。

由于提取铂族金属原料的种类增多、成分变化，特别是提取冶金技术的创新和发展，使得上述各阶段的划分标准已经发生变化。这些标准尤其是不大适用于某些新的工艺技术，但是仍然可大体上划分为提取铂族金属精矿（粗炼）和进行精炼两个阶段。

制定或选择铂族金属冶金工艺的一般原则是:兼顾高回收率和高生产效率,并争取降低成本和环境污染(绿色生产)。主要应从以下几方面进行考虑:

(1) 首先应将有价成分(贵金属和重有色金属)与绝大部分脉石和一部分铁硫化物分离,获得能够有效回收铂族金属的产物和基本上可以废弃的以脉石为主体的废弃物(渣)。工艺的关键在于:渣中所含贵金属的数量应尽量达到可以抛弃而不需要再进行回收的程度,同时尽量降低富含铂族金属产物的产出率和提高其中铂族金属的品位(含量),即可将保证贵金属的高回收率和一次得到废渣作为取舍工艺的基本原则。

(2) 已经有效捕集铂族金属的产物,继续进行处理的目标是尽快获得与大部分贱金属分离的贵金属富集物。选择、制定工艺的原则应是:尽量使贵金属富集物(精矿)从重有色金属的冶炼工艺中早一点分离出来,争取能够进行单独处理。因为铂族金属长期保留在有色重金属的冶金工艺过程中,将会造成它的不断分散,而不利于有效回收。尽早脱离重有色金属冶炼工艺,往往会使铂族金属的直接回收率不够高,因此必须采用特定的工艺,或在重有色金属冶炼工艺的适宜工序中再回收其中含有的少量贵金属,并经适当处理后再进入贵金属富集物的处理工艺,以提高贵金属的实收率。

(3) 贵金属富集物(精矿)中仍含有大量的非贵金属,因此应尽快实现贵、贱金属的分离,获得以贵金属为主体的物料,再分离金、银,获得以铂族金属为主体的铂族金属精矿(富集物)。在此过程中,最好能够同时实现铂族金属间的初步分离,以分别获得单个或以一组(通常为两个)铂族金属为主的物料,从而有利于进一步的处理。

(4) 在分离铂族金属时,应根据物料成分和单个铂族金属的性质分步进行。通常,由于锇、钌容易氧化挥发,造成分散和损失,且其特性与其他铂族金属相差较大,应尽早分离并另行回收;一般物料中铂、钯数量最大,可单独分离后进行处理;而铑、铱则由于数量较少且性质相近,最难相互分离,往往放在最后阶段处理。

(5) 最后分别对单个铂族金属进一步精炼、提纯,得到单个铂族纯金属或化合物。

(6) 由于铂族金属资源少、价格昂贵,加上提取困难,因此,对冶炼过程中产生的各种中间产品必须单独标明贮放,并经过适当处理后再次进入冶炼过程。即使是废渣、废液、废气(特别是在含有锇、钌时)也要严格控制,只有通过认真取样、分析,确认可以废弃时才能排放。为了避免造成不可挽回的损失,精炼产生的废渣(包括与它接触的废弃物,如滤纸、滤布、器皿等)更应单独堆放,待整批物料处理完毕、确认无保留价值后再予以废弃;产出的各种废液必须单独贮存于指定容器中,多数情况下可应用锌等活泼金属置换回收,并需在经过多方确认可以废弃后,才准予排放。

(7) 铂族金属冶炼过程中将大量使用和排出各种有毒物质,因此,应尽量选用毒性较低的试剂、配料,或在设备、操作技术等方面采取有效措施,尽量防止对人员和环境造成毒害,努力实现无污染的绿色生产。

31.3　铂族金属冶金的现状与发展

31.3.1　世界铂族金属冶金的现状与发展

铂族金属自发现以来,曾在相当长的时期内仅仅是以作坊形式进行少量生产。进入20世纪以后,特别是自大型含铂族硫化镍铜矿发现并开发以来,铂族金属生产规模才不断加大,逐

步、快速发展成为现代的大规模铂族金属冶金企业。其主要的标志性发展历程可简述如下：

1750年，在通过详细研究和进一步确认后，于1751年首次获得可煅铂；1754年发明氯化铵提纯铂的工艺；1772年用大透镜聚焦熔化铂获得成功；1782年实现用氢氧焰加热熔化铂；1798年法国冲压出铂制纪念章，铸成质量标准原器千克铂；1805年制出商品铂坩埚；1813年用外包银的工艺拉制出细铂丝。

1817年英国庄信万丰公司(Johnson Matthey)的前身——铂族小作坊创建，先后处理俄罗斯乌拉尔、美国阿拉斯加及南非生产的铂精矿。

1820年前，全世界的矿产铂主要由西班牙在南美洲水部的殖民地——新格拉纳达(西班牙语 Virreinato de la Nueva Granada)供给，1820年独立后，产地属于新建的哥伦比亚共和国，每年可供应的铂仅约300 kg。

1822年，俄罗斯乌拉尔的砂铂矿自开发后至1920年一直是全世界铂的主要供应者，平均每年产量约2 t。

1827年，发明铂的现代粉末冶金技术。

1851年，德国贺利氏(Heraeus)公司精炼厂建立，用戴维尔法(Deville)精炼天然铂，虽然规模很小，但可同时进行铂族金属加工；1857年向美国出口30 kg棒、片、丝材；至1889年，产量已超过1 t。

1857年，用煤气－吹管熔化大量金属铂成功，并建成工业炉，曾一次熔铸铂236 kg。

1873年，庄信万丰和德斯莫提斯昆奈森公司合资在彼得堡建立一个小型精炼厂；1913年，俄国利用外资、技术以及装备，在现在的斯维尔德洛斯克又建立一个精炼厂，至1917年年底的年产量为933 kg。

1873年，德国德古萨公司建立铂族二次金属精炼厂、合金材料厂、电镀厂以及生产装备制造厂的大企业；1975年，在乌尔夫干新建了一座包括火法及湿法的冶炼厂，并设有一个现代化的研究机构。

1885年，日本田中创业；1918年设立田中贵金属工业株式会社，建有贵金属精炼和材料加工厂。

1888年，在加拿大萨德伯里发现伴生铂族金属的硫化镍铜共生矿；1920年，由国际镍公司(Inco)开采；1924年，在伦敦建立阿克统精炼厂，处理其生产的铂精矿；到20世纪30年代，年产达9.3 t铂族金属，是当时最大的生产者。

1901年和1904年，合并若干小的铂族金属冶炼厂和加工厂后，建成美国的英哈克公司，它拥有二次金属精炼厂和材料加工厂。

1920年，苏联发现诺里尔斯克大型含铂硫化铜镍矿；1935年，在诺里尔斯克建立了采冶联合厂；1940年，开始将铜镍电解的阳极泥送至克拉斯诺雅斯克铂族精炼厂处理。

1924年，发现并确认了南非布什维尔德(Bushveld)侵入杂岩体中的富铂矿脉，即世界著名的麦伦斯基(Merensky)矿脉；其后陆续发现Upper Group 2(简称UG－2)及普拉特(Platreef)矿脉，这是目前世界上最大的铂族金属矿产资源。南非铂矿开采后，前期在当地只进行采、选和铜、镍冶炼，所得铂族金属精矿送到英国进一步处理；直到1972年南非建立迈西罗斯顿伯格厂后，开始分离和精制铂族金属；1983年，又在南非建设了全萃取精炼厂。

1925年，法国在经过多次合并股份和更名后，建成康普托里昂阿莱曼德(Comptoir Lyon-Alemand)铂族金属精炼厂。荷兰始建于1827年的德思夫荷特厂，于1927年并入该厂。

从铂族金属的生产史可以看出:从开始到现代,铂族金属基本上都是由少数国家垄断生产和供应的。1823 年前,哥伦比亚砂铂矿是全世界铂族金属的唯一来源,1778—1965 年共生产铂约 104 t。俄罗斯乌拉尔大型砂铂矿,在 1824—1925 年的百年间成为世界最主要的铂族金属产地,1911 年占世界产量的 93%,到 1930 年共生产铂约 245 t。自 1919 年加拿大从萨德伯里共生矿中提取铂族金属开始,特别是 1925 年和 1935 年南非、苏联相继开发巨型铂矿资源以来,铂族砂矿资源逐步退居次要地位。目前,仅哥伦比亚及俄罗斯等尚有少量铂族砂矿继续生产。1930 年,全世界生产铂 9.3 t;1969 年起,铂族金属矿产量开始超过 100 t;现在年产量约为 500 t。在相当长的时期内,主要生产国只有南非、苏联和加拿大。

到 20 世纪末,世界矿产铂族金属的生产形成了比较稳定的格局。根据已探明的资源情况,今后仍将以南非、俄罗斯、北美(美国、加拿大)为主要生产和供应国。现代铂族金属矿产国可大致分为三类:

(1) 主要矿产国,有南非和俄罗斯,长期以来其总份额约占世界铂族总产量的 90%。

(2) 次要矿产国,除原有的加拿大外还有美国。美国是在发现斯蒂尔瓦特钯铂矿并开发生产以来,才一跃成为次要矿产国。20 世纪 80 年代以后,统计时将美国和加拿大合并为北美,其在世界铂族产量中的份额不足 10%。

(3) 其他矿产国,多数年份在世界矿产铂族金属中所占份额合计低于 3%。其中,津巴布韦占有重要地位,它具有巨大的铂族资源储量但尚未能大规模开发,目前其依靠开发 Great Dyke 联合矿区,年产铂族金属数吨,以后随着开发规模的不断扩大将转化为铂族次要矿产国直至主要矿产国。另外的其他矿产国,产量、储量都很小,如哥伦比亚,每年自砂矿中生产的铂族金属约 500 kg;日本主要靠副产回收,20 世纪 60 年代铂族金属年产量约 100 kg,70 年代末期包括从进口矿物原料中回收,铂族金属年产量可达 600 ~ 1000 kg;西德从有色冶金副产品中综合回收,铂族金属年产量可达 200 ~ 500 kg。

估计目前这种以南非、俄罗斯为主,再加上北美和津巴布韦的铂族金属生产格局将会维持较长时期,至少在近 10 年内不会有根本性变化。在主要矿产国中又集中于少数企业,以铂为例,如表 31-4 所示,这些企业的产量合计约占世界矿产铂总量的 85%。而钯也主要是由这些企业提供,只不过所占份额不同,即主要由俄罗斯(约占 1/2)提供,其次才是由南非和北美提供。

表 31-4　世界著名矿山铂产量　(t)

国　名	生 产 者	1994 年	1995 年	1996 年
南　非	英美铂业集团(Amplats group)			
	吕斯腾堡(Rustenburg)	(合计)	49.8	41.8
	俄斯特(PPRust)	48.8	4.0	4.4
	黎玻华(Lebowa)		2.4	2.5
	英帕拉(Impala)	30.7	28.0	29.9
	朗侯(Lonrho)	15.6	17.7	18.6
	诺坦(Northam)	3.3	3.7	5.3
	小计	98.4	105	102.5
俄罗斯	诺里尔斯克镍(Norilsk Nickel)	21.8	21.8	18.7
加拿大	国际镍公司(Inco)	4.9	4.1	5.6

续表31-4

国 名	生产者	1994年	1995年	1996年
加拿大	鹰桥(Falconbridge)		1.3	
美 国	斯蒂尔瓦特(Stillwater)	2.0	1.7	1.8
合 计		127.1	134.5	128.6
占当年世界产量/%		90.2	86.7	83.0

2003年世界主要冶炼厂的铂族金属产量见表31-5,其中,俄罗斯Norilsk Nickel公司虽然尚未能得到官方公布的准确数据,但庄信万丰公司提供的北极地区(生产了诺里尔斯克镍公司铂族金属的大部分)估计产量数字却被认为是相当可靠的。

表31-5 2003年世界主要冶炼厂的铂族金属产量 (t)

		Pt	Pd	Rh	Pt+Pd+Rh
原生铂族金属生产者	南非Anglo铂公司①	71.84	37.01	7.15	116.02
	南非Impala铂公司	60.96	32.66	7.78	101.4
	南非Lonmin铂公司	28.93	13.06	4.35	46.34
	美国Stillwater公司	4.04	14.0	0.16	18.04
	南非Northam铂公司	6.53	3.11	0.62	10.26
	津巴布韦Zimplats公司	2.8	2.18	0.31	5.29
	小 计	175.1	102.02	20.37	297.35
将铂族金属作为副产品的生产者	俄罗斯Norilsk Nickel公司	20.22	83.98	1.87	106.06
	加拿大Falconbridge公司	3.42	10.26	0.06	13.69
	加拿大Inco公司				6.53
	小 计	23.64	94.24	1.93	126.28
合 计		198.74	196.26	22.3	423.63

① Anglo铂公司的前身为英美铂业集团(Amplats group)。

稀有铂族金属(铑、铱、锇、钌)的总产量约为铂、钯总产量的1/10。其产量随铂、钯生产量而变,且比铂、钯的生产更集中,几乎全靠南非、俄罗斯和北美供应,分别约占58%、36%及6%,共占100%,其产量的平均比例约为:铑28%、铱16%、钌46%、锇10%。

由于现代工业对铂族金属的需求正处于增长旺盛期,世界铂族资源又相对较为丰富,特别是有一批具有单独开采价值的大型资源,使得铂族金属的生产规模和产量仍将持续增长。

从20世纪30年代以来,含铂族硫化铜镍精矿一般是先经过硫化熔炼产出低锍(低冰镍),再经转炉吹炼为高锍。转炉渣含铂族金属和金通常高于1×10^{-6},可返回熔炼炉或用专门的设备回收。当原料中铬含量升高且不宜返回时,一般是将转炉渣磨细、浮选或在单独的炉渣贫化炉中处理。在火法冶炼过程中,铂族金属的回收率可达99%。

20世纪60年代,南非以成排6电极的矩形埋弧电弧炉取代了鼓风炉,以P-S卧式转炉取代竖式转炉。几十年来,麦伦斯基铂矿石的浮选混合精矿全部是用火法熔炼富集的。当精矿贵金属品位为100~150 g/t时,高锍产率不高于15%,贵金属品位为2600~5000 g/t,有的高锍品位可高达0.5%~1%以上。在UG-2矿的数量显著增加后,由于精矿中Cr_2O_3

含量高,需采用功率密度更高的电弧炉,新建厂(包括在津巴布韦的 Zimplats)则多采用三电极交流圆筒形电弧炉(最高功率密度达 250 kW/m^2)。南非已有一家主要生产厂停止使用 P-S 卧式转炉,而采用连续闪速吹炼法(肯尼柯特-奥托昆普闪速吹炼工艺)。由于低铬、高硫精矿的供应量不断减少,现在普遍使用的锍熔炼法可能最终将被废弃,而代之以合金熔炼法。美国斯蒂尔瓦特公司和俄罗斯诺里尔斯克镍公司,大体上与南非相似,但前者采用成排三电极长方形电弧炉;后者在 20 世纪 40 年代投产的是成排 6 电极电弧炉,80 年代投产的(2 厂)为奥托昆普闪速炉及三电极炉渣贫化炉,3 厂则改为瓦纽柯夫炉及反射炉。

从高锍处理开始,主要是进行贵、贱金属分离和贵金属的相互分离和精炼,以最终获得能满足市场需求的、不同状态和纯度的产品。由于数量不大、处理工艺复杂、技术密集,大都集中在技术力量雄厚、设备先进的精炼厂(车间)处理。近年来这方面的技术和装备发展变化很快,如 20 世纪 70 年代以后建立的铂族金属生产厂,大多数在火法富集工序后采用酸性加压浸出技术;对含硫高或含有大量碱性脉石的物料,则采用加压碱浸工艺。需要强调的是,对于贵金属价值超过有色金属的铜镍高锍,应使用强化、高效的技术来分离贵、贱金属,以尽快获得贵金属富集物,减少在有色金属冶炼过程中的积压、周转和损失。目前,比较公认的工艺是硫酸介质中加压氧化浸出和氯化物介质中控制电位选择性氯化浸出。即使对于伴生铂族金属的硫化铜镍矿,也应在保证主金属镍回收的同时,尽早将铂族金属富集起来,与主流程分离,单独进行处理。虽曾积极探索用高选择性溶剂从铂矿石或浮选精矿中直接提取铂族金属的技术,但尚无工业实践报道。

在铂族金属分离和精炼中,传统的选择性沉淀分离工艺在 20 世纪 80 年代已逐步被不同结构的萃取工艺所取代,从而显著提高了生产效率。

31.3.2　中国铂族金属冶金的现状与发展

1958 年,沈阳冶炼厂从多年生产金、银的积存渣中,提取出中国首批矿产铂、钯,共约 9 kg。1958~1964 年,累计产出铂 28.12 kg、钯 11.9 kg。1965 年以后,上海冶炼厂、云南冶炼厂、株洲冶炼厂、天津电解铜厂、重庆冶炼厂、昆明冶炼厂、洛阳铜加工厂、富春江冶炼厂、白银公司铜冶炼厂、芜湖冶炼厂等也都相继在冶炼副产品中回收得到少量铂、钯。

1960 年,中国金川白家嘴子镍矿(1958 年发现)中发现铂族金属,并进行了分析查定和可选性试验。1964 年 6 月,昆明贵金属研究所与北京有色金属研究院合作,对金川镍矿进行综合利用研究,首次从金川镍电解阳极泥中提出铂、钯、金样品,完成"从硫化镍电解阳极泥中提取铂族金属"工艺流程的研究,并协助建立了中国第一个铂族金属生产车间;1966 年,昆明贵金属研究所金川工作组提出改进的新工艺,并于当年建成新车间;1972 年 7 月,其又和金川冶炼厂等合作完成从硫化镍电解阳极泥中提取铑、铱、锇、钌的工艺流程,首次从国产矿物原料中提出全部铂族金属;1972 年 8 月,在金川科研任务落实会上,昆明贵金属研究所正式提出"从铜镍合金中富集提取贵金属"的课题,并集中力量进行研究,1976 年进行扩大试验,1978 年在金川完成全工艺试生产后,1979 年 9 月—1980 年 9 月按新工艺建成新车间。新工艺为:铜镍合金盐酸选择性浸出镍—控制电位氯化浸出铜—优先蒸馏锇、钌—从蒸馏残液中回收铂族金属。鉴于一次镍铜合金中铂族金属含量较低(一般仅为 0.022%),改为处理二次镍铜合金(含铂族金属约 0.22%),即由一次镍铜合金经硫化熔炼—缓冷—磨浮所得的合金。新工艺产出的贵金属精矿,铂族金属总含量约为 10%,Pt、Pd、Au 回收率高

于95%。贵金属冶炼实收率从入厂精矿算起,铂、钯、金从44%提高到68%、铑、铱、锇、钌则由1%~2%增至44%。铂、钯产量约比新工艺投产前的1980年增加1/2,铑、铱、锇、钌产量则约为过去15年总和的3.45倍。1981年,生产铂、钯300.88 kg,铑、铱、锇、钌21.38 kg。此成果具有独创特点,成为金川综合利用获国家科技进步一等奖的重要组成部分。此后,由于原料品位下降,1988年开始工艺改造。1992年改为:选择性氯化—碱浸—二次控制电位氯化—二次碱浸工艺,富集由150倍提高到约180倍,Pt、Pd品位达7%以上(品位较高的原料为10%~15%)。至今,甘肃金川镍矿仍是中国唯一的矿产铂族金属生产基地。

为了在提高镍选矿回收率的同时更有效地回收铂族金属,进行了大量研究,如曾对金川二矿区富矿(铂6.03 g/t)研究过采用重选—浮选工艺,回收率高于单一浮选,总精矿(产率27.46%)回收率为:Cu 93.2%、Ni 73.5%、Pt 96.5%、Pd 64.4%。铂、钯回收率比单一浮选分别提高9%、5.3%;开展的"DKS"工艺研究,在充分考虑控制精矿中氧化镁含量的同时,以强化捕收剂与铜镍矿物的作用强度为重点,试图开发出对金川不同类型矿石具有"兼容性"的浮选工艺。

金川引进先进的澳大利亚奥托昆普新技术以取代原熔炼用矩形电弧炉,新炉的特点是闪速炉和贫化电炉合二为一。1992年11月19日,二期工程镍精矿闪速熔炼系统建成并投料试车,1993年5月1日通过国家验收。此后,针对生产中暴露的问题,进一步完善了冶金工艺和操作技术,改进了闪速炉结构,基本实现了以世界先进工艺创世界先进生产指标的要求。在分离和提纯方面,针对金川资源特点,研究开发了萃取分离工艺,并逐步用于生产。

随着工艺技术的进步,中国矿产铂族金属产量也由年产数千克提高到2001年突破1 t,2006年达2.68 t。

1962年12月24日,经中国科学院决定并报中央批准,原昆明冶金陶瓷研究所更名为"中国科学院昆明贵金属研究所",从而正式建立了中国唯一的全面从事贵金属研究、开发的综合性研究所,该所对中国贵金属,特别是在铂族金属的提取、提纯,材料开发、应用,分析测试等方面的发展都做出了重大贡献,被誉为"铂族摇篮",成为世界知名的专业贵金属研究所。

32 初步富集工艺

32.1 概述

含铂族金属的硫化镍铜精矿，在工业生产上几乎都是用造锍熔炼工艺进行初步富集。即利用镍、铜对硫的亲和力和铁相似，而对氧的亲和力远小于铁的性质，在氧化程度不同的造锍熔炼过程中，分阶段使精矿中大量存在的铁硫化物不断氧化成氧化物，与脉石作用、造渣并一起除去。锍在这些工序中都是作为铂族金属的优良捕集剂，使铂族金属和主金属镍、铜等一起得到富集，从而使其品位逐步提高。根据精矿的成分、形态、能源条件，早期主要在鼓风炉、反射炉中熔炼。随着冶炼技术的发展，造锍熔炼逐步改为在电炉、闪速炉、熔池熔炼炉等先进装备中进行。

造锍熔炼的主要优点是：能够比较经济有效地使精矿中的有价成分（镍、铜和贵金属）几乎全部都富集在锍中，并使炉渣中贵金属的含量达到可以废弃的程度；同时，因为造锍熔炼经过高温处理，将使矿石中的物质重新组合，从而对物料的适应性较强，不像湿法处理那样需要受物料的矿物形态制约，而能比较稳定地进行工业生产。

对于某些矿石或低品位精矿，当单靠其中的金属价值难以满足一般提取方法的成本要求时，需要采用一些特殊的冶炼方法，如利用脉石的特点采用还原熔炼，以铁（及铁合金）作为铂族金属的捕集剂，并将脉石形成的熔渣经加工后作为一种有价产品（如钙镁磷肥或铸石），以冲抵部分生产成本。

由于氰化法能够从金矿石或金精矿中直接有效地提取金，使生产成本降低，从而扩大了可用资源范围，并在黄金工业生产中得到广泛采用，显著增加了世界的黄金产量。这使得一些科技工作者也试图寻找类似的技术来提取铂族金属，但是迄今为止所进行的试验研究都还处于探索阶段，距离工业应用还相差较远。

32.2 浮选精矿的造锍—吹炼富集

32.2.1 造锍熔炼

32.2.1.1 造锍熔炼的基本原理

造锍熔炼的炉料由硫化镍铜精矿和熔剂组成，主要是：镍黄铁矿（$(Ni,Fe)_9S_8$）、含镍磁黄铁矿（$(Ni,Fe)_7S_8$）、辉铁镍矿（$3NiS \cdot FeS_2$）以及与硫化镍伴生的磁黄铁矿（Fe_7S_8）、黄铜矿（$CuFeS_2$）、黄铁矿（FeS_2）和 Fe_2O_3、SiO_2、MgO、CaO、Al_2O_3 等脉石氧化物。

浮选精矿在炉内高温熔炼时，其中的高价硫化矿物，主要是磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿

等在与氧未充分接触时，可发生热分解，生成在熔炼高温下稳定的低价硫化物，其分解反应如下：

680℃时 $FeS_2 \longrightarrow FeS + 1/2S_2 \uparrow$

$Fe_7S_8 \longrightarrow 7FeS + 1/2S_2 \uparrow$

550℃时 $4CuFeS_2 \longrightarrow 2Cu_2S + 4FeS + S_2 \uparrow$

$3NiS \cdot FeS_2 \longrightarrow Ni_3S_2 + FeS + S_2 \uparrow$

$(Ni、Fe)_9S_8 \longrightarrow 2Ni_3S_2 + 3FeS + 1/2S_2 \uparrow$

$3NiS \longrightarrow Ni_3S_2 + 1/2S_2 \uparrow$

生成的低价硫化物熔点不高，如硫化亚镍（Ni_3S_2）熔点为790℃、硫化亚铜（Cu_2S）熔点为1135℃、硫化亚铁（FeS）熔点为1190℃。它们均是金属原子与硫原子以共价键结合的化合物，在高温下稳定，熔融状态时互熔形成以 $FeS - Ni_3S_2 - Cu_2S$ 为主要成分的共熔体（低锍），从而与氧化生成的 FeO 和 SiO_2、MgO、CaO、Al_2O_3 等脉石氧化物形成的炉渣相分离。

由于此类共熔体首先出现于硫化铜精矿的熔炼中，形成以 $Cu_2S \cdot FeS$ 为主体（及其他一些硫化物）的低熔点共熔体，称为冰铜（锍），以后在有色重金属冶炼中即沿用此名，并根据主体成分的变化而分别称为铅冰铜（除含 PbS 外，还含 Cu_2S、FeS 等）、镍冰铜（又称冰镍，主体为 $Ni_3S_2 \cdot FeS$）、钴冰铜（主体为 $CoS \cdot FeS$）等。

在现代的强化熔炼炉中，炉料往往很快进入高温氧化气氛中，所以高价硫化物除发生离解反应外还会被直接氧化；高价硫化矿物离解释放的元素硫（硫熔点112.8℃，沸点444.6℃）呈气态分子，更易与炉气中的氧燃烧生成 SO_2 气体，主要反应为：

$$2CuFeS_2 + 5/2O_2 \longrightarrow Cu_2S \cdot FeS + FeO + 2SO_2$$

$$3FeS_2 + 8O_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 6SO_2$$

$$2Fe_7S_8 + 53/2O_2 \longrightarrow 7Fe_2O_3 + 16SO_2$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$

$$Ni_3S_2 + 7/2O_2 \longrightarrow 3NiO + 2SO_2$$

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2$$

$$1/2S_2 + O_2 \longrightarrow SO_2$$

这些氧化物和物料中的各种脉石氧化物，如 SiO_2、Al_2O_3、CaO、MgO 等在高温下将相互作用，形成相应的硅酸盐及少量铝酸盐（即炉渣），可称之为造渣，如：

$$2FeO + SiO_2 \longrightarrow 2FeO \cdot SiO_2$$

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaO \cdot SiO_2$$

$$MgO + SiO_2 \longrightarrow MgO \cdot SiO_2$$

从与硫化镍熔炼有关反应的标准吉布斯自由能数据（见图32-1）可以看出：镍、铜对硫的亲和力与铁相似，而对氧的亲和力远小于铁。因此，铁比镍、铜更容易氧化而生成 FeO，并与物料中的熔剂 SiO_2 造渣；当物料中的 SiO_2 不够时则将继续氧化为 Fe_3O_4，但在高温下又可被还原为 FeO。由于镍与氧的亲和力比铜高得多，因此，造锍熔炼和吹炼的最终产物一般是一种低铁（0.5% ~3%）、高硫（10% ~22%）的镍高锍，通常不能像铜冶炼获得粗铜一样得到粗镍。

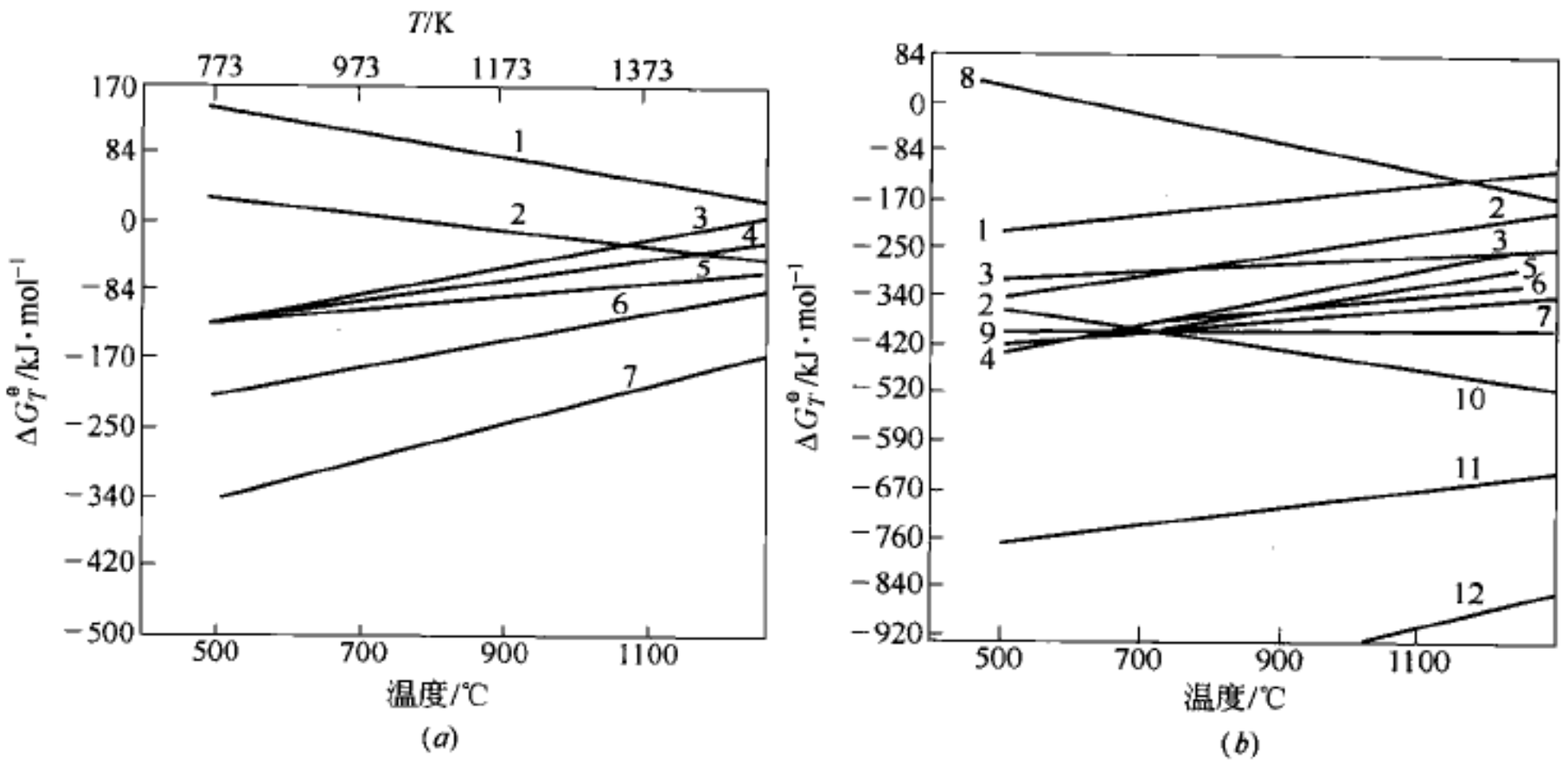


图 32-1 硫化镍熔炼有关反应的标准吉布斯自由能

(a) 反应式:1—$1/2Ni_3S_2 + 2NiO \rightarrow 7/2Ni_{(s)} + SO_2$;2—$2Cu_2O_{(s)} + Cu_2S_{(s)} \rightarrow 6Cu_{(s)} + SO_2$;
3—$3/2Ni_{(s)} + 1/2S_2 \rightarrow 1/2Ni_3S_{2(s)}$;4—$Fe_{(s)} + 1/2S_2 \rightarrow FeS$;5—$2Cu_{(s)} + 1/2S_2 \rightarrow Cu_2S_{(s)}$;
6—$4Cu_{(s)} + O_2 \rightarrow 2Cu_2O$;7—$2Ni + O_2 \rightarrow 2NiO$

(b) 反应式:1—$4Cu_{(s)} + O_2 \rightarrow 2Cu_2O$;2—$2Ni + O_2 \rightarrow 2NiO$;3—$1/2S_{2(g)} + O_2 \rightarrow SO_{2(g)}$;4—$6FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4$;
5—$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$;6—$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$;7—$2Fe_{(s)} + O_2 \rightarrow 2FeO_{(s)}$;8—$Fe_3O_4 + C \rightarrow 3FeO + CO$;
9—$C_{(s)} + O_2 \rightarrow CO_{2(g)}$;10—$2C_{(s)} + O_2 \rightarrow 2CO_{(g)}$;11—$Si_{(s)} + O_2 \rightarrow SiO_{2(s)}$;12—$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$

32.2.1.2 镍锍的组成及其特性

镍锍是由低价金属硫化物组成的共熔体,其中富集了待提取的金属及贵金属。它主要由 Ni_3S_2、FeS 组成,其中所含镍、铁和硫的质量合计占 80% ~90%,故基本上可以用 Ni - Fe - S 三元系代表,其状态图与造锍熔炼有关的部分见图 32-2。

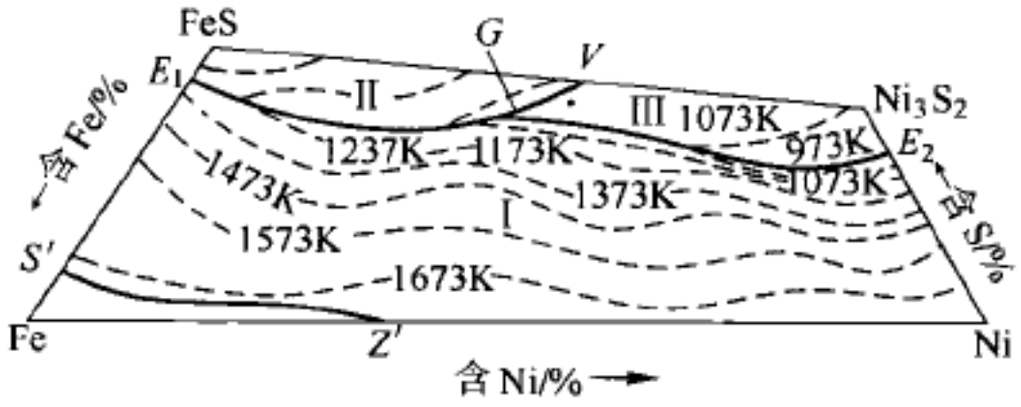


图 32-2 Ni - Ni_3S_2 - FeS - Fe 体系状态图

由图 32-2 可以看出:

(1) 在液相面以上,四组分(Ni - Ni_3S_2 - FeS - Fe)完全互溶。

(2) 等温线表明,最高熔点区靠近 Fe - Ni 边,而最低熔点区靠近 E_2,也就是说,镍锍的金属化程度越高,熔点也越高。E_2 共晶的最低熔点为 645℃。

(3) 两条二元共晶线 E_1G、E_2G 和结晶转变线 VG 将状态图划分为三个初晶面区。镍锍品位一般为 16% ~20%,在 I 区(即熔点较高的区域)中,熔炼镍的炉温要求比铜更高。

铜镍锍是硫化镍铜精矿造锍熔炼的产物,其主要组成是 Ni_3S_2、FeS、Cu_2S,属于 Ni - Cu - Fe - S 四元系。同时,其还含有一些钴的硫化物、少量游离金属和微量铂族金属等,

并溶有 Fe_3O_4 和极少量的其他造渣组分。铜镍锍的熔点因为增加了 Cu_2S 组分，而比镍锍略低。

在还原条件下（如电炉）产出的铜镍锍（称为缺硫镍锍）含硫量，比在氧化条件下（如反射炉和闪速炉）得到的镍锍（称为普通镍锍）含硫量低。一般含硫量为 22% ~27%，此含硫量不足以使全部金属形成硫化物。含硫量不足的原因是，有一部分金属（主要是铁）以元素或氧化物（Fe_3O_4）的状态溶解于铜镍锍。

固体铜镍锍的密度为 4.6 ~5.0 g/cm^3，熔点大多波动在 1000 ~1050℃之间，电导率为 50$(\Omega \cdot cm)^{-1}$。Cu_2S、FeS、Ni_3S_2 等硫化物熔体的表面张力大约为$(300 \sim 500) \times 10^{-3}$ N/m，$FeS - Ni_3S_2$ 系、$FeS - Cu_2S$ 系熔体与 $2FeO \cdot SiO_2$ 熔体间的界面张力为$(20 \sim 60) \times 10^{-3}$ N/m，其值很小，由此可以判断镍锍容易悬浮在渣中。

32.2.1.3 炉渣的组成及性质

硫化铜镍精矿造锍熔炼产出的炉渣与熔炼硫化镍精矿、硫化铜精矿相似，主要仍为铁橄榄石型，一般属于 $FeO \cdot SiO_2$ 系和 $FeO \cdot SiO_2 \cdot CaO(MgO)$ 系。$FeO \cdot SiO_2 \cdot CaO$ 体系状态图见图 32-3，利用这些氧化物的共晶组成可以得到熔点较低的炉渣组成，其部分氧化物熔点数值为：FeO 1360℃、$2FeO \cdot SiO_2$ 1244℃、MgO 2800℃、$MgO \cdot SiO_2$ 1543℃、Al_2O_3 2050℃、$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 1545℃、$FeO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 980℃。

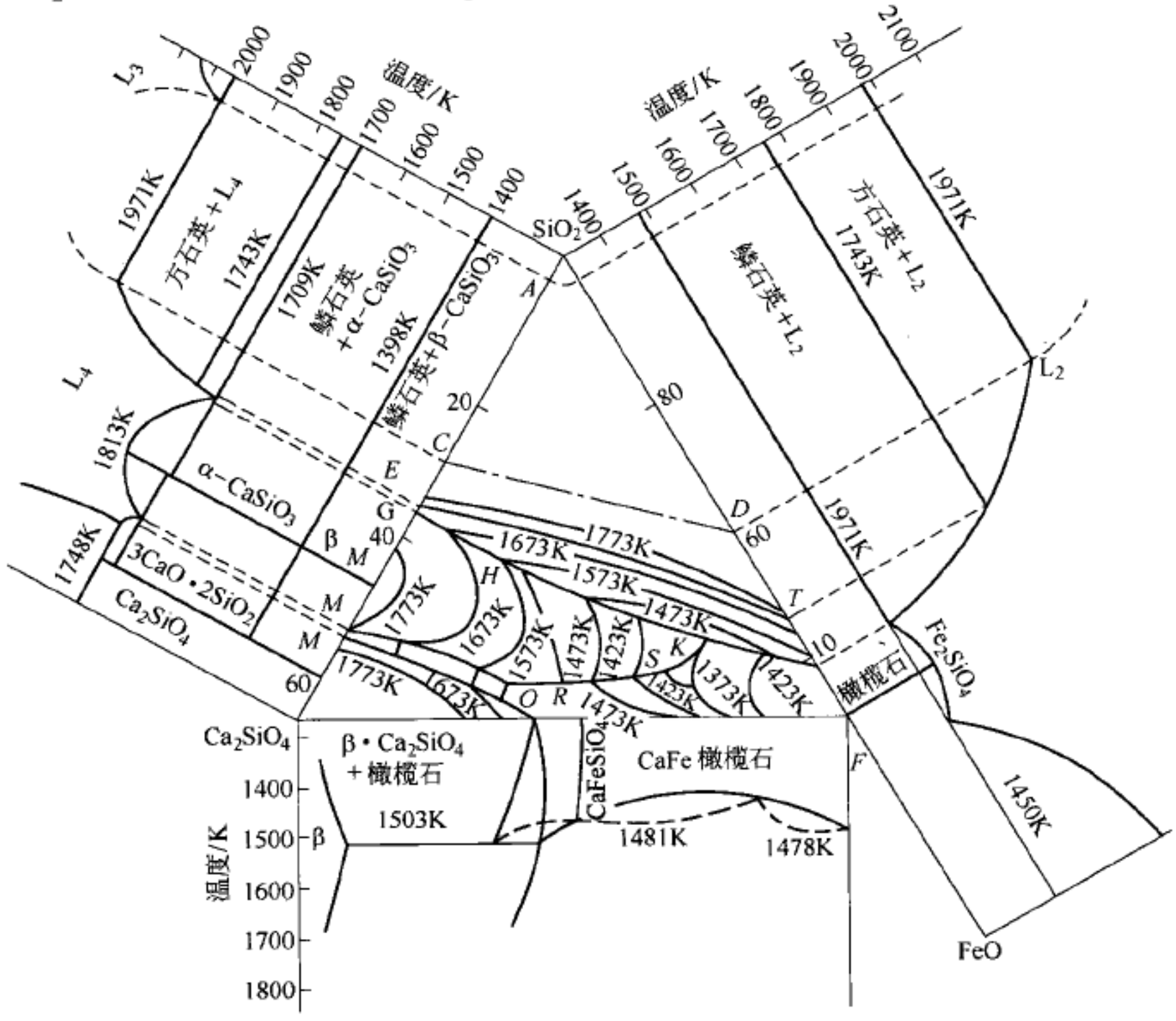


图 32-3 $FeO \cdot SiO_2 \cdot CaO$ 体系状态图

粗实线—液相界线；细实线—等温液相线；虚线—等氧压线

如 $2FeO \cdot SiO_2$(Fe_2SiO_4)铁橄榄石附近的熔点较低,约为 1200℃,加入 CaO 后,熔点有所降低,可降至图 32-3 中 S、K 点附近的 1100℃左右。在造锍熔炼过程中还必须关注 Fe_3O_4 的变化,由研究 $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ 渣体系(见图 32-4)可知,在 1200~1300℃时,Fe_3O_4 的饱和溶解度为 10%~20%,即认为铜镍锍吹炼产出的炉渣是一种 Fe_3O_4 饱和的 $FeO \cdot SiO_2$ 炉渣。

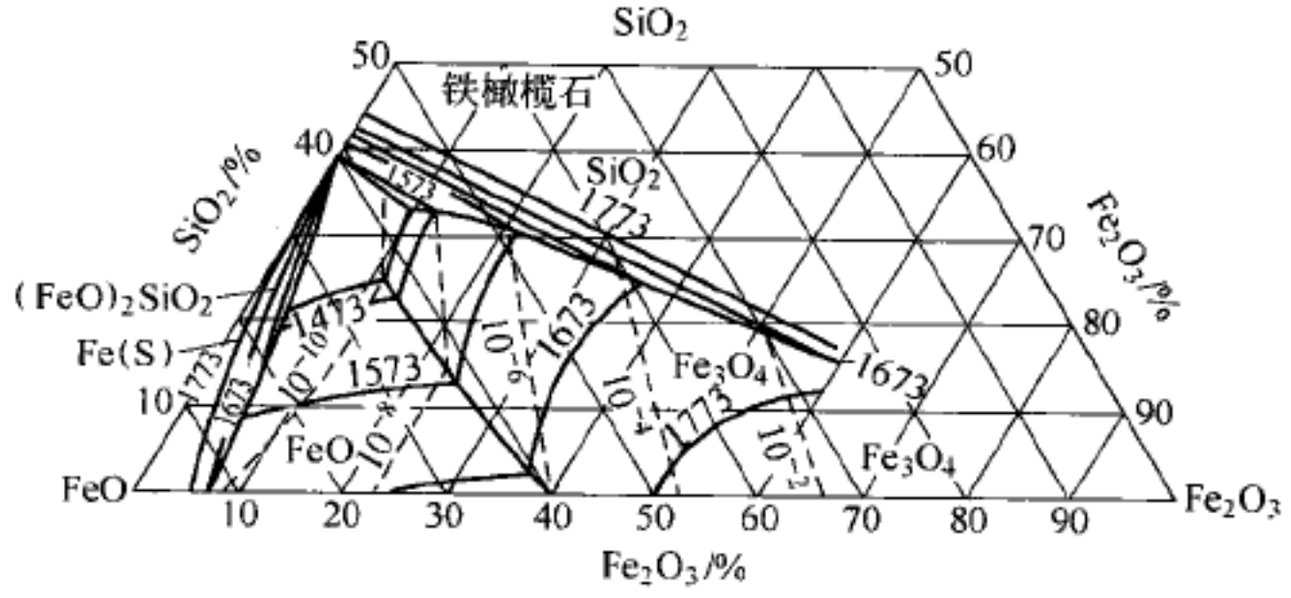


图 32-4 $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ 体系液相面(温度单位:K)

粗实线—液相界线;细实线—等温液相线;虚线—等氧压线

炉渣由于各组分的含量不同,熔点和黏度也不同。通常,由于镍矿原料往往含有较多的 MgO,使炉渣含 MgO 较高。当 MgO 质量分数低于 10% 时,对炉渣性质影响不大;而当 MgO 质量分数高于 13% 时,熔点急剧升高(见图 32-5),黏度增加,单位电耗增大。图 32-5 还说明,由于难熔的 $2MgO \cdot SiO_2$(熔点 1890℃)析出,恶化了炉渣性质。但是,当炉渣中 MgO 质量分数高于 22% 时,炉渣电导增大,随着渣中 MgO 含量的升高和 FeO 含量的下降,渣中有价金属含量降低。炉渣中 CaO 质量分数在 3%~8% 时,对炉渣性质不发生重大影响;当达到 18% 左右,炉渣的电导增大 1~2 倍,密度和黏度降低,熔点升高,但硫化物在渣中溶解度减小。

FeO 增多则熔点降低,当炉渣组成为 $FeO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 时,熔点低至 980℃。炉渣中 $w(SiO_2) > 40\%$、$w(Al_2O_3) > 13\%$ 时,MgO 质量分数越高,炉渣黏度越大;而有适量的 FeO、CaO 可降低黏度。过热流动性好的炉渣黏度应在 0.3~0.5 Pa·s(室温水的黏度为 0.001 Pa·s,甘油为 0.78 Pa·s)或以下,在此条件下,炉渣可与锍良好分离,并很容易从熔炉中放出;当黏度增至 1.0 Pa·s 以上时,则因炉渣较浓稠而不能与锍良好分离,并很难从炉中放出;黏度若到 3~4 Pa·s 或以上时,则不能放出。图 32-6 所示为不同温度下工业炉渣及合成炉渣黏度与碱度的关系,在 1200℃、1300℃及碱度大于 1.5 时,炉渣的黏度都低于 0.2 Pa·s。

随着炉渣熔点和黏度的升高,熔炼能耗也将显著增加。以电炉熔炼为例,加拿大汤普森炉渣中 $w(MgO) \approx 5\%$,电耗约为 400 kW·h/t;金川公司炉渣中 $w(MgO) = 16\% \sim 19\%$,能耗为 600~650 kW·h/t;俄罗斯北镍公司炉渣中 $w(MgO) = 18\% \sim 22\%$,能耗则高达 810~850 kW·h/t,约比汤普森炉渣高 1 倍。因此,通常应控制炉渣中的 $w(MgO) \leqslant 15\%$。

32.2.1.4 铂族金属在渣中的损失

各种锍都是贵金属的优良捕集剂,特别是镍锍和铜镍锍。这是因为铂族金属具有很高的化学惰性,与氧的亲和力很弱,在自然界主要是以自然金属、金属互化物以及半金属互化

物和硫、砷化物的形态存在，仅在特殊情况下发现过个别的氧化物，如 PdO、$(Ru、Fe)_2O_3$。炉渣的主要成分是各种氧化物，其间的原子主要靠共价键和离子键结合。铂族金属的亲硫疏氧性质，决定它必然选择与熔融金属和硫化物结合而远离炉渣。同时，除锇、钌以外，它们与铜、镍、铁、铅、钴等金属的晶体结构和晶格半径相近（见表32-1），可溶于这些金属的硫化物中形成固溶体，锇、钌也可因晶格畸变而被捕集。

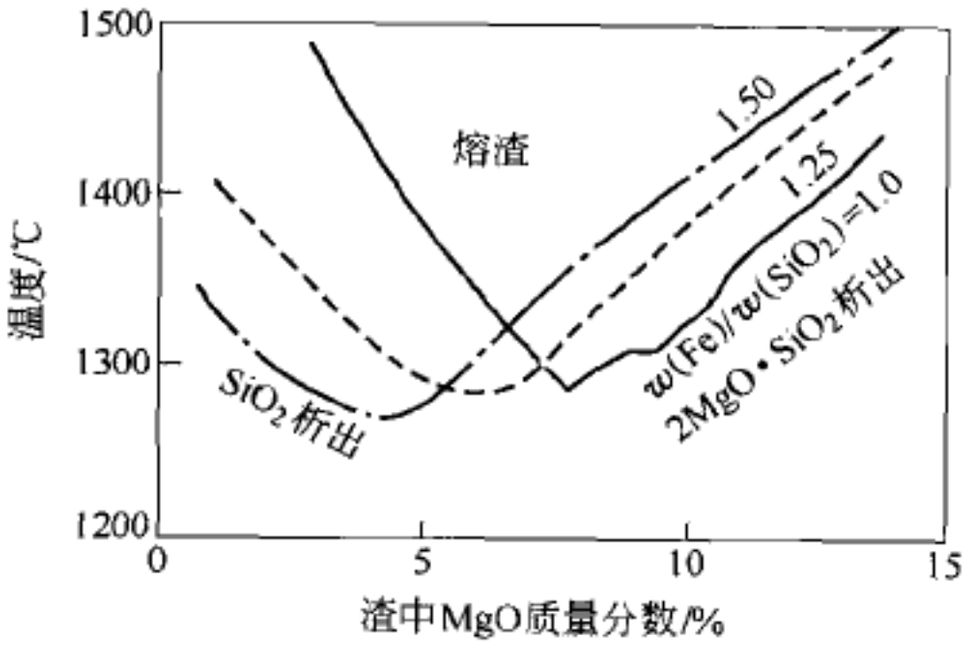


图32-5 $Fe-O-MgO-SiO_2$ 渣系的液相线（$p_{O_2}=5.6\times10^{-7}$ Pa）

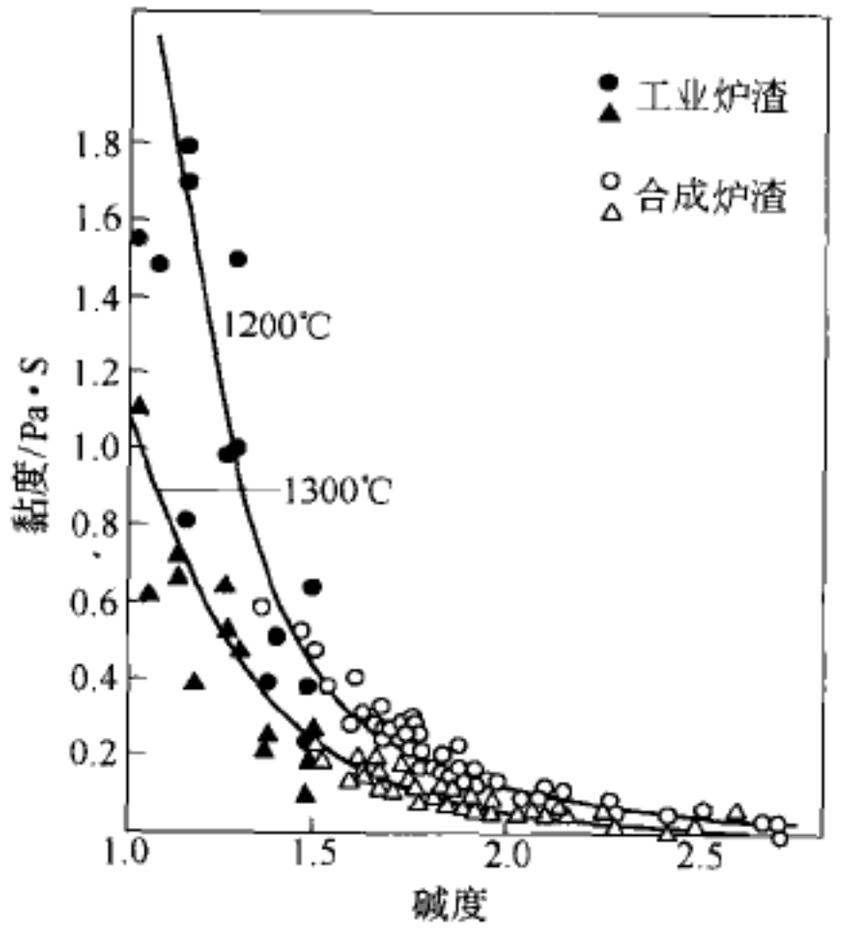


图32-6 温度对炉渣黏度的影响

$$(K_p = w(CaO)_{\%} + w(FeO)_{\%} + w(Fe_2O_3)_{\%} + w(MgO)_{\%}/w(SiO_2)_{\%} + w(Al_2O_3)_{\%})$$

表32-1 某些金属和硫化物的晶体结构和晶格半径 （Å）

金 属	晶体结构	晶格半径	硫化物	晶体结构	晶格半径
Co	立方晶系	3.55	PbS	立方晶系	5.97
Cu	立方晶系	3.60	β－ZnS	立方晶系	5.43
γ－Fe	立方晶系	3.68	Cu_2Se	立方晶系	5.75
Ni	立方晶系	3.94	α－Cu_2S	立方晶系	5.56
Pd	立方晶系	3.29	α－Ag_2S	立方晶系	4.88
Pt	立方晶系	3.92	Ni_3S_2	立方晶系	4.08
Pb	立方晶系	4.00	FeS	六方晶系	3.43
Rh	立方晶系	3.80			
Ir	立方晶系	3.84			
Os	密集六方	2.73			
Ru	密集六方	2.71			

注：1 Å = 10^{-10} m。

熔锍本身具有的类金属性质，也是其能有效富集铂族金属的原因之一。镍锍在1200～1500℃的熔炼温度下，电导率可高达$(4.6\sim4.9)\times10^3$ S/cm；工厂低镍锍在1190～1320℃之间时，电导率可达到$(3.75\sim4.4)\times10^3$ S/cm；工厂高镍锍在1200～1400℃时，电导率可高达9×10^3 S/cm，即比FeS更类似于金属（1300℃，FeS的电导率可达1500 S/cm左右）。它

们的电导率都是随温度的升高而明显降低的，即属于电子导电体系。因此，贵金属原子易于进入熔锍并降低体系的自由能。

化学分析利用锍能捕集铂族金属及金、银等全部8种贵金属的特性，将锍捕集法用于富集、分析样品中的低、痕含量贵金属，称为“锍试金”。如以镍锍、铜镍锍作捕集剂，可从矿石中富集回收含量仅为 $1\times10^{-8}\sim1\times10^{-9}$ 的超微量铂族金属。

造锍熔炼过程中，铂族金属几乎全部定量进入锍中。因此，当炉渣熔点、黏度较低，渣、锍分离良好时，铂族金属可与炉渣彻底分离而几乎完全被回收；但当炉渣熔点、黏度升高时，含贵金属的锍因为残留于渣中的部分增大，必然造成铂族金属回收率下降。因此，炉渣的成分、熔点、黏度（流动性）、相对密度等，是影响熔炼过程是否能正常进行和能否获得较高技术经济指标的关键。冶金界通常认为：熔炼的关键在于炼好渣，对硫化镍铜精矿的造锍熔炼也是如此。

显然，铂族金属在渣中的损失与渣中的镍含量密切相关。生产实践说明：镍在锍和渣之间的分配系数与镍锍含铁量（见图32-7）和渣中的 $m_{FeO}/m_{Fe_3O_4}$ 比值（见图32-8）有关。硫化镍铜精矿造锍熔炼的工业生产中，铂族金属在铜镍铁锍（低镍锍）中的回收率通常可以达到90%～95%或以上（原料中铂族金属品位较高的，可达98%～99%或以上）。国际镍公司汤普森镍厂电炉熔炼的低镍锍成分为：(Ni+Cu)17%、Fe 47%、S 26%；炉渣成分为：Fe 36%、SiO_2 36%、(Ni+Cu)0.3%。哈贾伐尔塔冶炼厂和奥托昆普研究中心合作开发的闪速炉直接产出高镍锍新工艺，要求电炉渣含镍控制在0.3%以下。

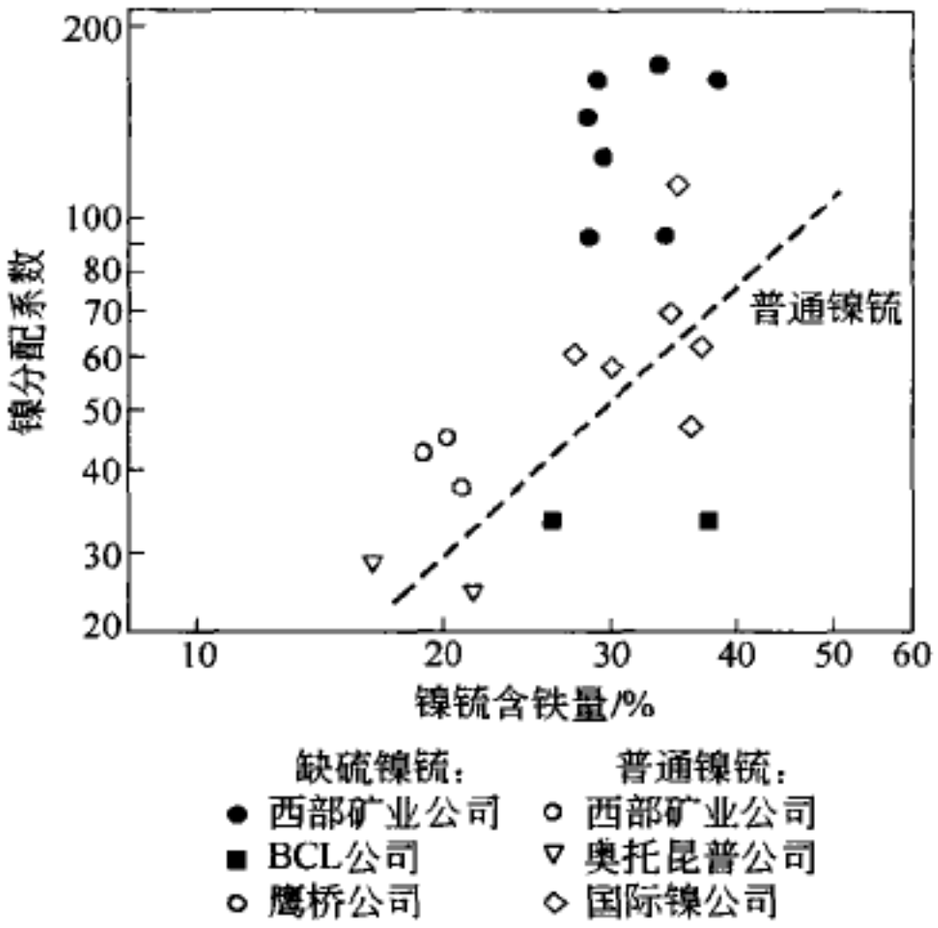


图32-7 镍分配系数与镍锍含铁量的关系

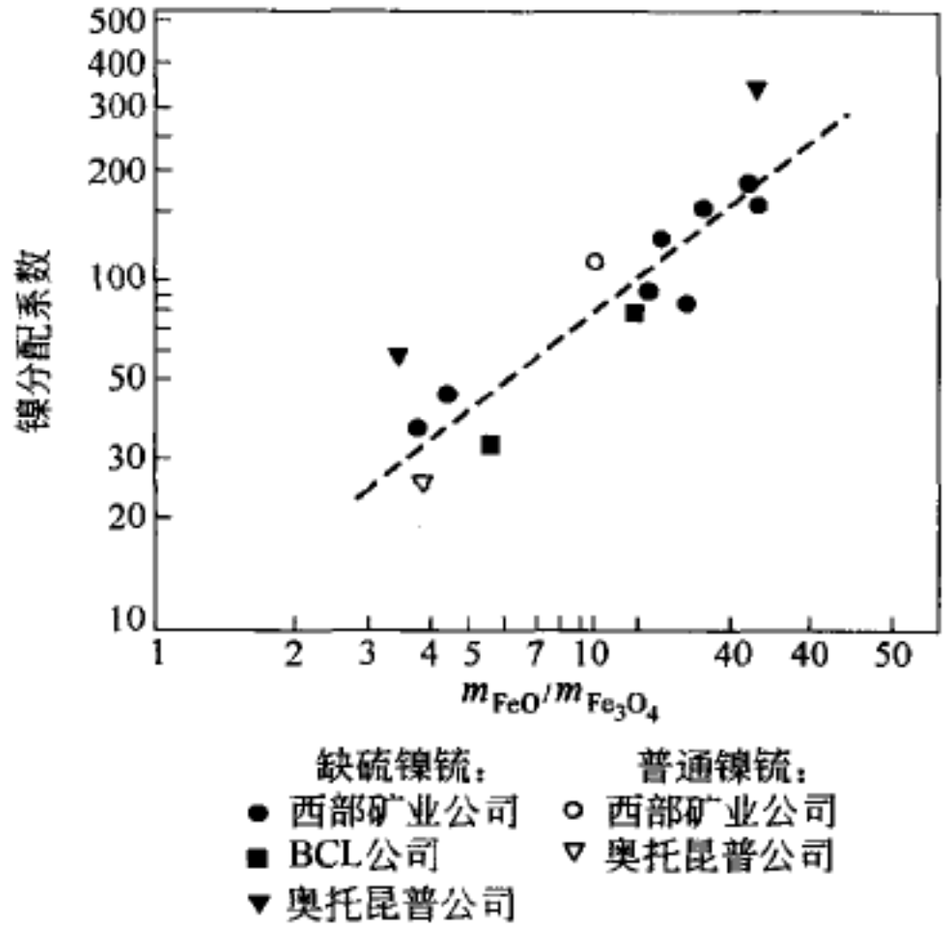


图32-8 镍分配系数与渣中 $m_{FeO}/m_{Fe_3O_4}$ 的关系

生产中镍的损失较大时，一般采用贫化电炉处理，通常用焦炭作还原剂，通过渣中 Fe_3O_4 含量的减少使电炉渣中的镍含量降低，这点可由图32-9说明。实践说明，电炉渣镍含量与渣中 Fe_3O_4 含量密切相关（见图32-10），故在电炉贫化操作中常用 Fe_3O_4 含量作为控制参数。

因此，可以根据有关相图，结合物料成分、当地熔剂供应（往往需要配入恰当的熔剂，以调整炉渣成分，使其熔点、黏度满足熔炼要求）和能源条件等因素，选择合理的渣型、熔炼设备和技术操作，以在铜镍锍中有效地回收铂族金属。

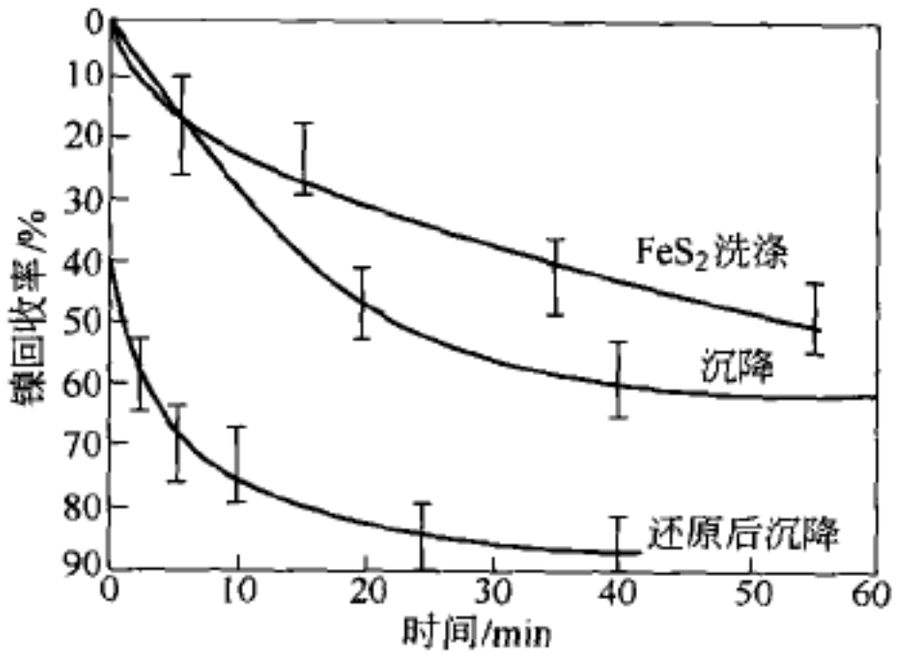


图 32-9 电炉熔炼渣的各种贫化措施比较

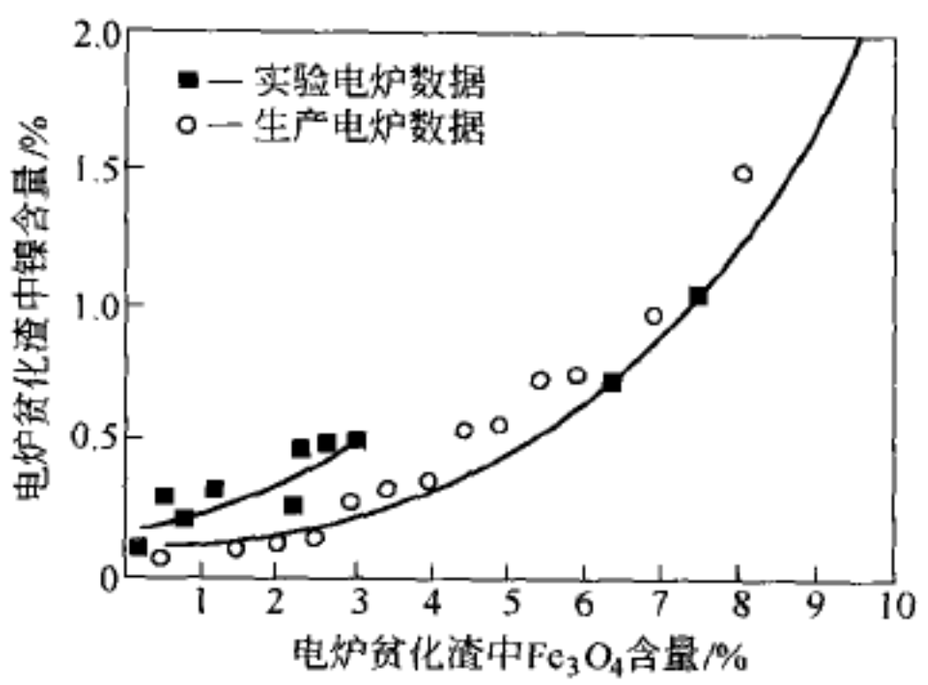


图 32-10 电炉弃渣镍含量与渣中 Fe_3O_4 含量的关系

正常的工业生产中,铂族金属和金在电炉渣中的品位一般都低于 1 g/t,如南非吕斯腾堡公司处理麦伦斯基浮选精矿(PGMs 品位 + Au 品位 = 111 ~ 150 g/t),得到 PGMs 品位 + Au 品位 = 500 ~ 600 g/t 的锍,回收率≥99%,渣中 PGMs 品位 + Au 品位 = 0.54 g/t;金川二矿区矿石的浮选精矿(PGMs 品位 + Au 品位≈2 g/t),锍中 PGMs 品位 + Au 品位≈35 g/t,回收率约 90%,渣中 PGMs 品位 + Au 品位≈0.27 g/t;云南金宝山的浮选铂钯精矿(Pt 品位 + Pd 品位≈60 g/t),电炉试验得铜镍锍中 Pt 品位 + Pd 品位≈250 g/t,渣含 Pt 0.22 g/t、Pd 0.6 g/t。

32.2.2 吹炼

熔炼硫化精矿所得的镍锍、铜镍锍都含有大量的 FeS。为了除去铁和硫,常用转炉吹炼,即将液态锍置于转炉中,鼓入空气,使其中的 FeS 氧化并造渣,从而使镍锍由 $xFeS \cdot yNi_3S_2$ 富集为镍高锍 Ni_3S_2,铜镍锍则由 $xFeS \cdot yCu_2S \cdot zNi_3S_2$ 富集为铜镍高锍 $yCu_2S \cdot zNi_3S_2$。熔体中的主要硫化物与鼓入空气中的氧发生如下反应:

$$2/3Cu_2S_{(l)} + O_2 = 2/3Cu_2O_{(l)} + 2/3SO_2 \qquad \Delta G^\ominus = -256898 + 81.17T(J)$$

$$2/7Ni_3S_{2(l)} + O_2 = 6/7NiO_{(s)} + 4/7SO_2 \qquad \Delta G^\ominus = -337230 + 94.06T(J)$$

$$2/3FeS_{(l)} + O_2 = 2/3FeO_{(l)} + 2/3SO_2 \qquad \Delta G^\ominus = -303340 + 52.68T(J)$$

从这些反应的标准吉布斯自由能变化,可以判断这三种硫化物发生氧化的能力为:$FeS > Ni_3S_2 > Cu_2S$。也就是说,铜镍锍中的 FeS 最先氧化生成 FeO,并与加入转炉中的 SiO_2 作用生成 $2FeO \cdot SiO_2$,形成炉渣而除去。在 FeS 氧化时,铜、镍硫化物也不可避免地会被部分氧化,但它们可与熔体中大量存在的铁硫化物发生交互反应,再转化为硫化物,其反应为:

$$Cu_2O_{(l)} + FeS_{(l)} = FeO_{(l)} + Cu_2S_{(l)} \qquad \Delta G^\ominus = -69664 - 42.76T(J)$$

$$2NiO_{(l)} + 2FeS_{(l)} = 2FeO_{(l)} + 2/3Ni_3S_{2(l)} + 1/3S_2\uparrow \qquad \Delta G^\ominus = 263174 - 243.76T(J)$$

从上述反应可知,铜镍锍的吹炼是在及时补加石英砂的情况下除去大部分的铁,以获得含有少量铁(小于 3%)的铜镍高锍($Ni_3S_2 \cdot Cu_2S$)。铜镍锍的吹炼温度高于铜锍吹炼(1200 ~ 1300℃),一般为 1300 ~ 1380℃。通常采用卧式转炉(回转式侧吹转炉),近年来为了强化吹炼过程,有的已采用富氧空气吹炼。在吹炼时,铂、钯、金不被氧化而几乎全部进入高锍,它们在渣中的损失主要是由于高锍来不及沉降及与炉渣分离不好,从而

造成的机械损失。锇、钌因为发生氧化挥发，一部分进入烟尘和炉渣，并有相当部分随烟气放入空气或进入制酸系统。铱、钌有时将近20%进入转炉渣。铜镍锍吹炼转炉时铂族金属在产物中分配见表32-2。

表32-2 铜镍锍转炉吹炼时铂族金属在产物中的分配 (%)

吹炼产品	Pt	Pd	Os	Ir	Ru
高 锍	96.2	95.1	58.8	79.1	66.1
转炉渣	2.9	3.4	13.0	18.7	17.8
烟 尘	0.64	0.64	15.4	7.3	—
平衡差值	0.26	0.5	12.8	0.9	11.9

在工业生产中，烟尘及前期渣返回造锍熔炼；后期渣因含钴较高，一般在专门的电炉中贫化得到钴镍锍，同时回收铂族金属。前苏联的生产实践表明，低品位铂族金属原料在熔炼、吹炼过程中的实收率仍然为90%～95%。南非吕斯腾堡铂矿公司和英帕拉铂矿公司因为原料铂族金属品位较高，火法熔炼时，高锍中铂、钯、金的回收率可达99%。

在吹炼的后期，当铜镍锍铁含量降到8%时，铜镍锍中的Ni_3S_2开始剧烈氧化和造渣。因此，在生产上为了降低渣镍含量，当铁含量吹到不低于20%时便放出熔渣并加入新的低锍，直到炉内有足够数量的富铜镍锍时才进行筛炉操作，即将富铜镍锍中的铁集中吹炼到2%～4%时，产出含镍、铜合计为45%～50%的高锍。由于铜硫化物比镍硫化物更稳定而不易被氧化，大部分仍以Cu_2S形态保留在高锍中，仅少部分被氧化为Cu_2O。氧化后的镍、铜氧化物将与尚未氧化的镍、铜硫化物发生交互反应，从而在高锍中产生金属相，反应通式为：

$$MeS + O_2 = Me + SO_2 \uparrow$$

$$MeS + 2MeO = Me + SO_2 \uparrow$$

因此，在吹炼后期得到的是$Ni_3S_2 \cdot Cu_2S \cdot FeS$(仅含少量FeS)和镍铜铁合金的共熔体。当高锍中$w(S) < 17\%$，镍铜铁合金相质量分数大于15%时，称为“金属化高锍”。如果终点硫含量要求控制在1%，则最终吹炼温度要达到1700～1800℃，需要用卡尔多炉(旋转式氧气顶吹转炉，呈圆筒形，绕竖轴不断回转)吹炼，如在1600℃吹炼镍锍或镍锍电解残极，可得到金属(粗)镍，此时铂族金属大部分富集在金属镍中，其分配见表32-3。

表32-3 镍高锍用卡尔多炉吹炼时贵金属在镍中的分配

项 目	质量分数/%				品位/$g \cdot t^{-1}$				
	Ni	Cu	Fe	S	Pt	Pd	Au	Os	Ru
镍高锍电解残极成分	66.6	5.1	1.58	24.2	16.5	7.0	8.7	1.22	1.62
金属镍成分	86.5	6.9	1.5	3.0	20.7	9.0	10.1	1.49	1.98
在金属镍中的直收率/%	91.3	93.0	69.3	—	88.2	90.4	81.6	85.3	83.6

当形成金属相后，铂族金属主要富集在金属相中。因为铂族金属在自然界中就常与铁共生，在高温下，铁与铂族金属形成连续固溶体。铂－镍、钯－镍等在600℃以上也存在着连续固溶体，其他铂族金属在高温下也溶于镍中。镍铁合金中若含有一定数量的铜时，可降低合金熔点，更有利于铂族金属的回收。Plummer和Beamish等人对铁镍铜合金捕集铂族

金属所进行的系统研究指出，对于铂、钯、铑、锇、钌，一次试验回收率大于98%；铱稍差，约95%。

金属铜对铂族金属也有很强的捕集能力。铜是面心立方结构，原子半径也与铂族金属接近，与铂、钯、铑皆能形成固溶体，且可溶解一定量的铱，故也可作为铂族金属的捕集剂。当铜锍吹炼时，在早期产出的少量炉底铜中就捕集了大部分金、铂、钯，若先分离出这部分铜再继续吹炼，则所产出的后期铜中将基本不含贵金属。吕斯腾堡公司就曾用此原理处理精炼厂的残渣，残渣含铜、镍、银、硒、碲等，造渣的氧化物，约3100 g/t的铂族金属及金。熔炼获得富集贵金属的铜锍后，加入少量金属铜共熔或吹炼产出一定数量的金属铜，以富集贵金属。当金属铜的产率为23.5%时，贵金属在其中的捕集率为：Au 98.9%、Pt 97%、Pd 95%、Ru 88.5%、Rh 99%、Ir >90%，Ag 38.5%；大部分的银及硒、碲等贱金属元素将主要保留在铜锍中。

32.2.3 熔炼、吹炼过程中锇、钌的走向

锇、钌与其他铂族金属的性质有较大差异，其熔点高、易于氧化；且锇、钌高价氧化物（OsO_4、RuO_4）沸点低（OsO_4 沸点为131.2℃；RuO_4 在108.8℃时蒸气压为24.3 kPa）、易挥发，但又很容易被金属、硫等还原为低价氧化物 MeO_2 或金属而不再挥发，其主要反应见表32-4。

表32-4 锇、钌四氧化物的某些还原反应

还原反应式	ΔG/1 kJ·mol^{-1}		
	1000℃	1200℃	1400℃
$OsO_4 + 4Fe = Os + 4FeO$	-518.0	-484.5	-451.0
$OsO_4 + 4Ni = Os + 4NiO$	-306.1	-305.9	-309.6
$RuO_4 + 4Fe = Ru + 4FeO$	-703.2	-694.5	-686.6
$OsO_4 + 2S^0 = Os + 2SO_2$	-117.7	-140.2	-162.8
$RuO_4 + 2S^0 = Ru + 2SO_2$	-320.8	-372.4	-421.2
$RuO_4 + 2SO_2 = RuO_2 + 2SO_3$	-84.1	-52.7	
$OsO_4 + 2SO_2 = OsO_2 + 2SO_3$	+92.5	+121.3	

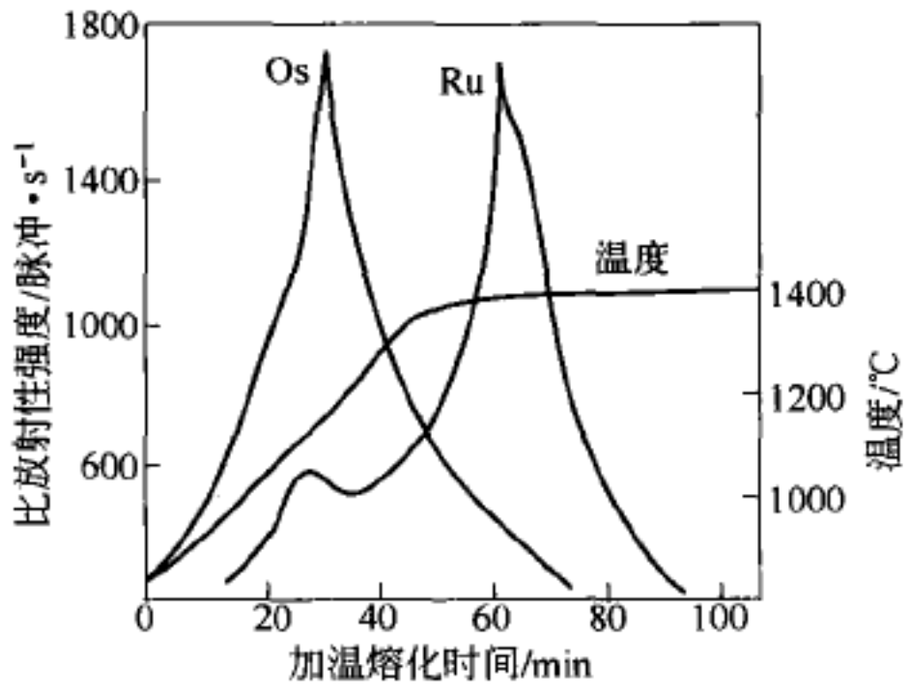


图32-11 锇、钌挥发率与加热熔化时间及温度的关系

因此在熔炼、吹炼过程中，锇、钌的走向要比铂、钯复杂得多，其损失情况也受到更多因素的影响。

（1）前苏联学者用加有放射性同位素 ^{106}Ru、^{191}Os 的烧结块在空气中熔炼时，发现锇在900～1000℃时剧烈氧化挥发，挥发率1100℃时达最高值；钌稍后在1000～1200℃剧烈氧化挥发，1350℃时达最高值。剧烈挥发延续15～30 min，但在物料熔化后，锇、钌因为在物料中的活度降低而基本不再挥发（见图32-11）。这说明，要在熔炼过程中减

少锇、钌挥发，应缩短物料加热熔化时间，尽量使氧化反应在熔融状态下进行。就这点而言，采用悬浮熔炼和闪速熔炼是有利的。

在中性气氛下熔炼时，若物料中有氧化剂存在，锇、钌也将被氧化、挥发，如常见的 Fe_2O_3 就可使其最大挥发率达到氧化气氛中的 1/3。

（2）在熔炼过程中，锇、钌因为氧化而进入炉渣的量与气氛关系密切，即在氧化气氛中的损失要大得多。表 32-5 列出的钌在锍及渣中的分配数据即可作为实例说明。熔炼过程中，锇、钌损失的途径不同，钌主要是生成 RuO_2 进入炉渣；而锇主要是氧化挥发，1350℃下 10 min 时挥发率为 60%，80 min 时达 93%，渣、锍间的分配系数 $\alpha = 0.045 \sim 0.063$，即进入炉渣的很少。

表 32-5　熔炼时钌在锍及渣中的分配

熔炼气氛	熔炼时间/min	产率/%		钌分配/%		分配系数 α
		锍	渣	锍	渣	
氧化气氛	1	15.2	84.8	86.24	13.81	0.16
	35	9.2	90.8	73.08	26.92	0.37
	75	5.7	94.3	57.85	42.21	0.73
中性气氛	1	27.6	72.4	88.56	11.90	0.13
	55	27.5	72.5	92.34	7.60	0.08

（3）在铜锍吹炼为粗铜时，生成的 Cu_2O 将使锇氧化挥发，并随着氧化程度的增高而加剧（见表 32-6）。因此，当物料中含有锇时应严格控制氧化程度，防止过吹。苏联作者还考察了铱、钌、锇在 $Cu-Cu_2S$、$Cu-Cu_2O$ 系统中的分配，认为在铜锍吹炼时，控制好吹炼程度，钌有一部分进入气相，而锇、铱将不会大量进入气相。

表 32-6　$Cu-Cu_2S$ 氧化吹炼时锇的回收率　（%）

熔体成分							
	Cu	76.8	80.5	89.0	91.7	75.9	14.3
	Cu_2S	21.4	19.5	11.0			
	Cu_2O				8.3	24.1	85.7
锇在铜中回收率		99.3	97.6	99.8	46.2	21.2	3.3

（4）氧化挥发的锇可在转炉烟尘中得到富集，如俄罗斯有的电收尘器收集的烟尘中，锇含量达 1000～2000 g/t，洗涤塔的洗涤泥中含锇 500～700 g/t，这两部分共占全部挥发锇的约 20%。约 80% 挥发的锇进入烟气，其中约一半（40%）进入用电除雾净化烟气时产生的洗涤酸（污酸）中，锇质量浓度达 0.3～9 mg/L；另一半（40%）随 SO_2 进入制酸系统并富集在硒泥中（含硒 20%～80%，锇 200～700 g/t）。中国某铜冶炼厂经初步考查，也在转炉烟尘、洗涤泥、洗涤酸中发现了锇、钌，但因原料中含量太低而没有单独回收价值。

因为硫化钼矿中的 ^{187}Re 衰变时会生成 ^{187}Os，故在氧化焙烧（550～770℃）时，它 90% 以上将氧化挥发进入烟气，且绝大部分在电收尘时被还原进入电收尘溶液；在用苏打中和沉淀钼时，锇也一道进入中和渣，渣中锇的品位比原料高出约 5000 倍。

32.2.4　工业生产设备及实例

造锍熔炼可在鼓风炉、电炉或闪速炉等设备中进行，吹炼普遍采用卧式侧吹转炉，部分企业采用氧气顶吹转炉。目前世界主要铂族金属冶炼厂的基本资料见表 32-7。

表 32-7 世界主要铂族金属冶炼厂的基本资料

冶炼厂名称（所在国）	Anglo 1 Rustenburg（南非）	Anglo 2 Swartklip（南非）	Anglo 3 Polokwana（南非）	Impala Platinum（南非）	Lonmin Platinum（南非）	Northam Platinm（南非）	Zimplats-Makwiro（津巴布韦）	Stillwater（美国）	Norilsk Nickel-1（俄罗斯）	Norilsk Nickel-2（俄罗斯）	Norilsk Nickel-3（俄罗斯）
投产时间	1926 年	1973 年	2003 年	1969 年	1971 年	1992 年	1997 年	1990 年	20 世纪 40 年代初	20 世纪 80 年代初	—
铂族年产量/t	129.45	23.45	—	115.86	54.68	11.97	5.6	18.63	106.06	—	—
镍年产量/kt	22.1	2.6	—	16.4	3.18	1.51	1.63	0.75	239	—	—
转炉投产时间	2002 年	不详	—	—		1992 年	1998 年	1999 年	20 世纪 40 年代初	—	—
类型及台数	Ausmelt(ACP)1 Peirce-Smith,6	—	—	Peirce-Smith, 2+4	Peirce-Smith, 3	Peirce-Smith, 2	Peirce-Smith, 2	Kald 炉 (TBRC),2	俄罗斯,6	Peirce-Smith, 6	Peirce-Smith, 6
配置干燥器	急骤干燥器	急骤干燥器	急骤干燥器	喷雾干燥器	急骤干燥器	急骤干燥器	急骤干燥器	流化床干燥器	烧结设备	Niro 喷雾干燥器	回转炉
熔炼炉①	炉渣√,锍√	炉渣√,锍×	炉渣√,锍×	炉渣√,锍×	炉渣√,锍×	炉渣√,锍×	炉渣√,锍×	炉渣×,锍√	—	—	—
转炉①	炉渣√,锍×	炉渣—,锍—	炉渣—,锍—	炉渣√,锍√	炉渣√,锍√	炉渣×,锍√	炉渣×,锍√	炉渣√,锍√	—	—	—
烟囱高度/m	183	100	165	77(91)	120	200	105	26	—	—	180
硫酸厂	有	无	无	有	无	无	无	无	—	无	有
气体净化设备	陶瓷过滤器	静电除尘器	集尘室	静电除尘器	集尘室、静电除尘器、双碱湿式洗涤器	静电除尘器、湿式洗涤器	静电除尘器	集尘室、SO_2 湿式洗涤器	—	静电除尘器设备,元素硫生产设备	气体湿式净化设备,元素硫生产设备
转炉渣返回熔炼	不返回	不详	不详	不返回	不返回	返回	返回	返回	返回	—	返回
熔炼炉类型	(1),(2),(3)	(1)	(1)	(1)3 号,(1)5 号	(2)	(1)	(2)	(3)	(1)5,(4)2	(5)2,(6)1,(4)4	(6)2+1
功率/MW②	39 39 28	19.5	168	38 35	28(60)	15(16.5)	12.5(13.5)	5.0	75 20	—	—
功率通量/$kW \cdot m^{-2}$	165 —	110	250	180 180	320	90	90	150	—	—	—
尺寸/m	25.8×8.0	25.3×7.0	28.7×9.6	25.9×8.2	—	25.9×8.7×5.6	12(外径)	9×5	—	—	—
电极直径/mm	1100 1200	1250	1600	1140 1140	1400	1000	1200	305	1500	—	—
投产时间	2003 年	1973 年	2003 年	2001 年 1992 年	2002 年	1992 年	1999 (2002)年	1999 年	—	—	—
精矿品位/$g \cdot t^{-1}$	150	145	150~200	130 130	300~500	130	75	600~1200	—	—	—

注：熔炼炉类型中：(1) 表示成排 6 电极长方形电弧炉；(2) 表示三电极交流圆筒形电弧炉；(3) 表示成排三电极长方形电弧炉；(4) 表示渣贫化电炉；(5) 表示奥托昆普闪速炉；(6) 表示瓦纽柯夫炉。

① 炉料制粒情况中：√表示制粒，×表示不制粒，—表示缺乏数据。

② 括号中单位为 MVA。

现代以生产铂族金属为主的铂族金属冶炼厂(如南非、美国、津巴布韦),铂族硫化铜镍精矿中含铂族金属一般约 150 g/t(低的为 75 g/t,高的达 600 ~ 1200 g/t),造锍熔炼普遍采用电炉(一般为埋弧电弧炉),产出的是含铂族金属的铜镍低锍,吹炼则多采用卧式侧吹转炉,转炉渣含铂族金属和金的品位大于 10 g/t,可返回熔炼,也可磨细后浮选或用专门的渣贫化炉处理。

以镍为主金属的冶炼厂则和一般的硫化镍精矿冶炼厂相似,如俄罗斯的诺里尔斯克、纳杰日达冶炼厂(Norilsk Nickel、Nadezhda Smelter)泰米尔采用 2 台奥托昆普闪速炉,炉膛区为 245 m^2,每台精矿熔炼能力为 135 ~ 180 t/h;1 台瓦纽柯夫(Vanukov)炉;3 台三电极炉渣贫化炉,每台功率为 18 MW(正常操作为 8 ~ 11 MW);1 台炉渣贫化回转炉;4 台旋转阳极炉。中国金川公司于 1992 年引进澳大利亚奥托昆普技术,取代了原熔炼用矩形电弧炉,新炉的特点是闪速炉和贫化电炉合二而一。

32.2.4.1　鼓风炉熔炼和电炉熔炼

鼓风炉是最早的炼镍设备之一。1937 年,庄信万丰公司将火法熔炼处理南非铂族精矿的方案工业化,在南非吕斯腾堡铂矿公司建成一座鼓风炉后,很快发展到 4 台风口为 3.0 m × 3.6 m 的鼓风炉,炉子有水套和前床,用于熔炼由布什维尔德矿场麦伦斯基矿山生产的精矿,一直沿用到 20 世纪 60 年代。由于精矿在熔炼前必须制粒而制粒的精矿球粒强度不够、炉渣熔点太高等不利于鼓风炉生产作业,再加上当时焦炭价格上涨、低浓度 SO_2 烟气(SO_2 1% ~ 2%)污染环境,故在需要进一步扩大生产规模时,鼓风炉显然已经不再适应要求;特别是为了满足精矿含 MgO 高、需要提高熔炼温度的要求,而且由于南非电能充足、廉价,故改用电炉熔炼,在南非沃特沃尔(Waterval)建立新熔炼厂,于 1969 年投产。从此,电弧炉成为大型冶炼厂熔炼硫化铜镍精矿的主要设备而被普遍使用。但是,由于鼓风炉熔炼具有投资少、建设周期短、操作简单、易控制等特点,加上炉顶密封、富氧鼓风等先进技术的陆续应用,这一传统的冶炼工艺在改善环境、降低能耗、加强烟气回收利用等方面都得到不断地完善和提高,至今仍不失为一些中、小型企业的可选设备。

现代铜镍冶金中普遍使用的电炉属于复合式电炉,多用于熔炼矿石和精矿,称为矿热电炉。它具有较高的炉温,被普遍用来处理含难熔脉石较多的矿石。其主要优点是:

(1) 熔池温度易于调节并能获得较高的温度,可处理含难熔物较多的原料,炉渣易于过热,有利于四氧化三铁的还原,渣含有价金属较少。

(2) 炉气量较小,含尘量较低。有完善的电炉密封设施,可提高烟气中二氧化硫的浓度,并可加以利用。

(3) 对物料质量变化的适应性较强,可以处理一些杂料、返料。

(4) 容易控制,便于操作,易于实现机械化和自动化。

(5) 炉气温度低,热利用率达 45% ~ 60%,炉顶及部分炉墙可以用廉价的耐火黏土砖砌筑。

电炉熔炼的缺点是:

(1) 电能消耗大,电费较高时生产成本高。

(2) 对炉料含水量要求严格(不高于 3%)。

(3) 脱硫率低(16% ~ 20%);处理含硫量高的物料时,在熔炼前必须通过焙烧预脱硫。

硫化铜镍精矿焙烧—电炉熔炼—转炉吹炼的典型流程，如图32-12所示。由于电炉熔炼脱硫率低，只有含硫量较低的高品位精矿可以直接入炉熔炼，而含硫量高的低品位精矿必须在熔炼前先经过焙烧脱去部分硫，才能产出Ni、Cu合计质量分数约24%的低镍锍。多数冶炼厂采用流态化焙烧炉，也有的采用回转窑焙烧脱硫。

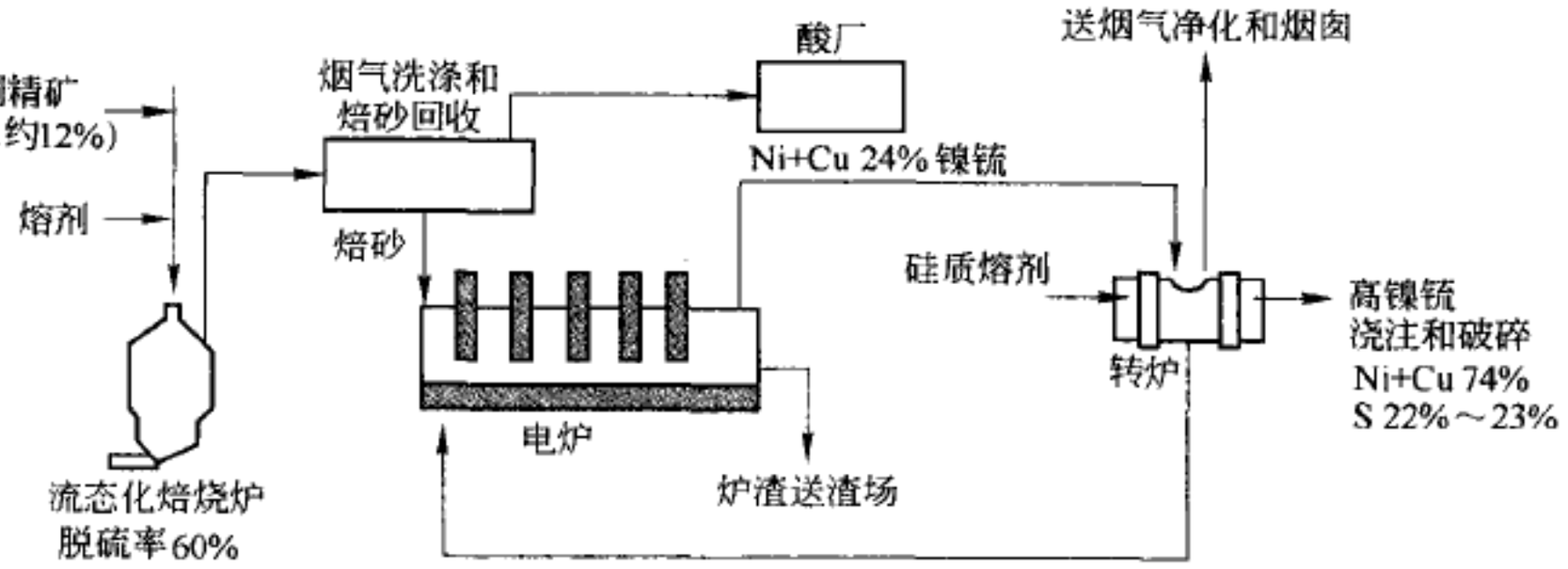


图32-12 电炉熔炼的典型流程

电炉熔炼及电炉结构示意图分别见图32-13和图32-14。

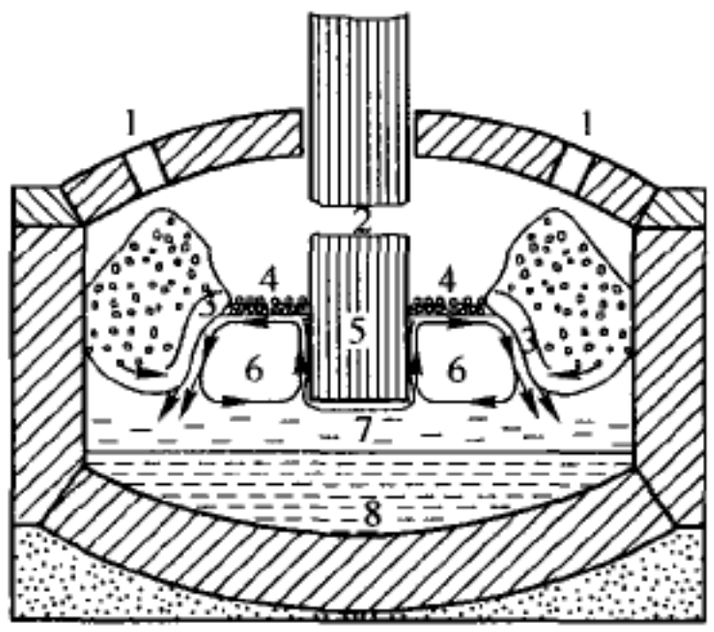


图32-13 电炉熔炼示意图

1—炉料入口；2—炉气的运动；3—炉料熔化；4—炉渣被焦炭还原；5—能量输入、分配和转变；6—炉渣运动和热交换；7—炉渣；8—镍锍

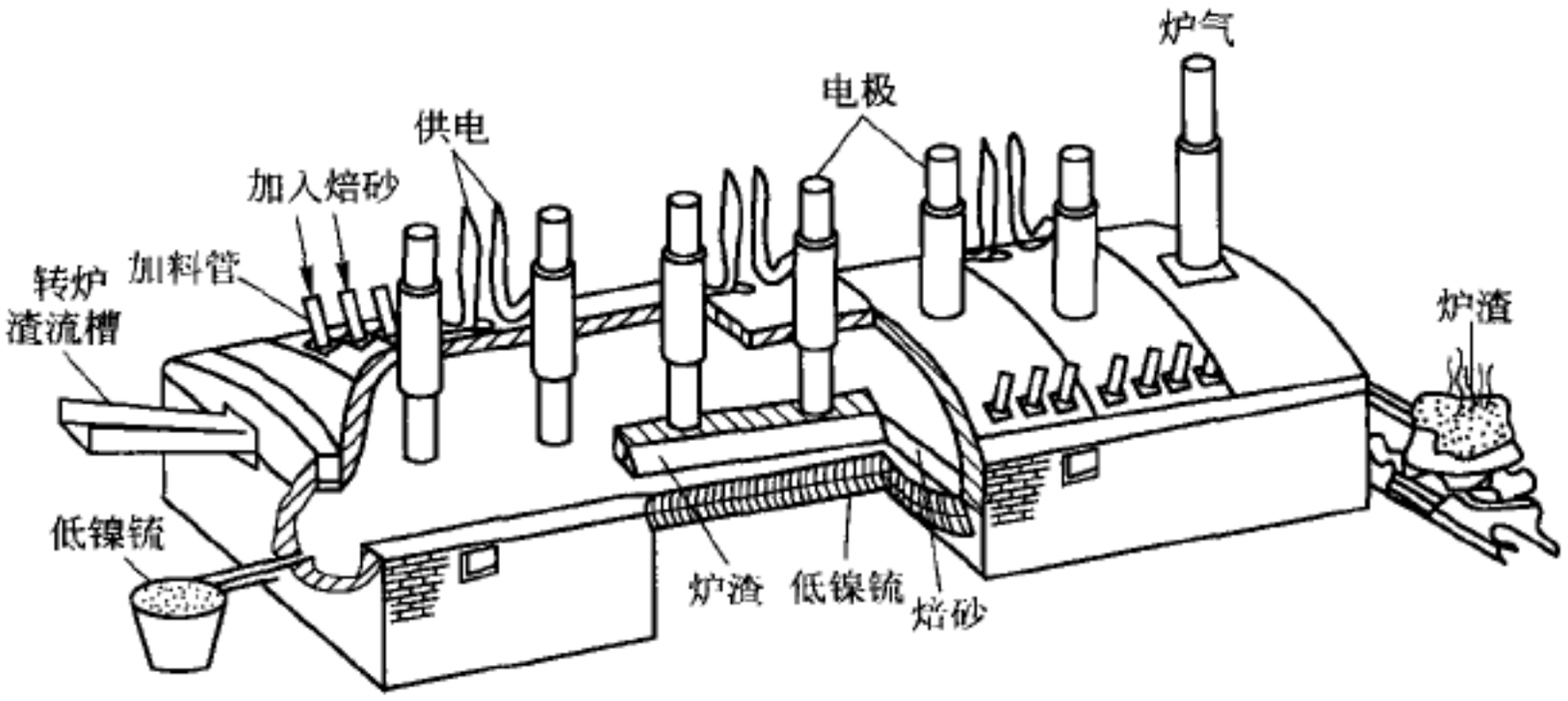


图32-14 电炉结构示意图

因硫化铜镍精矿一般含 MgO 较高，使得炉渣含 MgO 也较高，当 $w(MgO)>14\%$ 时，炉渣熔点迅速上升，黏度增大，单位电耗增加。俄罗斯贝辰加镍厂曾系统测定过炉渣 MgO 含量与熔炼电耗的关系，数据见表 32-8。

表 32-8 炉渣 MgO 含量与熔炼电耗的关系

炉渣中 $w(MgO)$/%	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
熔炼电耗/kW·h·t^{-1}	680	700	715	740	750	770	790	820	830	850

一般将炉渣中的 MgO 含量控制在 10% ~12% 的合理范围内；渣中 CaO 含量一般为 3% ~8%，对炉渣性质影响不大；Al_2O_3 含量一般为 5% ~12%，量少时影响不大，随着含量增加，炉渣黏度和金属损失量增大。FeO 能明显改变炉渣性质，尤其是导电性。随着 FeO 含量的增加，炉渣熔点降低，流动性变好，但密度增大，低镍锍和炉渣界面上的表面张力降低，使分离条件恶化，导致金属损失增加，其合理含量为 25% ~32%。Fe_3O_4 熔点高(1597℃)、密度大(5.18 g/cm^3)，对熔炼过程有很大影响。因为电炉熔炼温度高、氧分压较低及炉渣在熔池内的剧烈运动比其他熔炼方式更有利于其分解，故在高温区时，因 Fe_3O_4 在熔渣中的溶解度大，影响尚不明显；但进入炉内的沉淀区后，随着炉温下降，Fe_3O_4 将从熔渣中析出并往往在低镍锍和炉渣之间形成“黏渣层”(具有较高黏度、似半熔状态的沉淀物)，影响低镍锍沉降分离，使炉渣中镍和铂族金属含量明显增加，则需要采取一些有效措施(如加碎焦、生铁、高硫精矿还原，并适当提高炉料中 SiO_2 含量、升高熔池温度等)加以解决。由于渣中 Fe_3O_4 的含量与炉渣中镍(或铜)含量有正相关关系，操作中常用 Fe_3O_4 含量作为控制熔炼过程的重要参数。

电炉产出的低镍锍和炉渣的成分随物料的不同有所差别，一些实例见表 32-9。

表 32-9 电炉熔炼产出的低镍锍、炉渣成分实例 (%)

企业名称	低镍锍成分					炉渣成分							
	Ni	Cu	Co	Fe	S	Ni	Cu	Co	FeO	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3
贝辰加公司	7~13	4.5~11	0.3~0.5	50~54	25~27	0.07~0.09	0.06~0.09	0.025	24~26	43~45	18~22	2.5~4	5~7
北镍公司	7~13	4.5~11	0.3~0.5	50~53	25~27	0.08~0.11	0.05~0.10	0.03~0.04	28~32	41~43	12~25	3~5	8~10
诺里尔斯克公司	2~16	9~12	0.4~0.55	47~49	22~26	0.09~0.11	0.05~0.10	0.03~0.04	28~32	41~43	12~24	6~8	8.5~12
汤普森公司	15~17	2	—	48~50	25~27	0.17	0.01	0.06	47~50	35~46	5	4	6
金川公司	12~18	约9	0.4	46~50	24~27	0.08~0.14	0.1	0.06	30	40	16~19	6~8	
吕斯腾堡公司	16~18	9~11		33~42	26~28	0.1	0.06		20	41	15	15	6

南非铂矿早期冶炼处理麦伦斯基矿料，后来 UG-2 矿掺入量逐步增大，炉渣成分发生变化，主要是精矿和炉渣中的 MgO、Cr_2O_3 增加，导致炉渣熔点增高。Lonmin 厂处理的典型精矿成分及相应的炉渣组成为见表 32-10。

表 32-10 Lonmin 厂处理的典型精矿成分及相应的炉渣组成

产物名称	质量分数/%								PGM 品位/g·t^{-1}
	Al_2O_3	CaO	Cr_2O_3	Cu + Ni	Fe	MgO	S	SiO_2	
麦伦斯基精矿	1.8	2.8	0.4	5	18	18		41	130
掺 UG-2 混合精矿	3.6	2.7	2.8	3.3	15	21		47	340
麦伦斯基炉渣	2.0	10	1.2	0.24	28	19	0.5	44	
掺 UG-2 精矿炉渣	3.9	13	2.4	0.24	9	22	0.3	47	

由于精矿成分的改变，主要是随着 UG-2 精矿的掺入，MgO 和 Cr_2O_3 的含量升高，使得炉渣的熔点升高（在“麦伦斯基”炉中，炉渣熔点为 1350℃；而在“UG-2”炉中，炉渣熔点则可能超过 1600℃），而 SiO_2 增加则导致黏度增大。因此，随着炉料中 UG-2 精矿的增加，锍的夹杂物和铂族金属在炉渣中的损失都增多。为了保证铂族金属的良好捕集和高回收率，锍产出率一般应接近 15%。这主要是由于铬在炉渣中的溶解度很低（$w(Cr_2O_3)<2\%$），当铬含量高时，炉渣常被富含铬的尖晶石相饱和，由此对熔炼造成的主要影响是：

（1）富含铬的尖晶石在炉渣-锍界面积累，影响二者的彻底分离；

（2）提高炉渣黏度，引起炉渣和锍的乳化；

（3）易于结炉，降低熔炼炉的有效容积并改变炉膛形状；

（4）含铬的尖晶石（$FeCr_2O_4$）污染锍，造成吹炼过程中渣、锍分离困难。

因此，铬含量高的转炉渣不适于返回电弧炉，而必须在专置的炉渣贫化炉中熔炼或送选矿厂处理。同时，可通过定期监测电弧炉性能、保持炉渣碱度最佳化、提高熔炼炉的操作温度、采用高功率密度熔炼炉等有效措施，放宽对铬的限制。但铬含量若再进一步升高，则很难克服它所带来的不良影响，从而可能导致造锍熔炼法被合金熔炼法所取代。

电炉造锍熔炼时，铂族金属主要富集在低镍锍中，如南非吕斯腾堡铂矿公司处理铂族金属和金品位为 111~150 g/t 的精矿，产出的低镍锍中铂族金属和金的品位为 500~600 g/t，炉渣含铂族金属仅 0.54 g/t，品位约富集 4 倍，回收率大于 99%。即使处理低品位铂族金属物料，铂族金属在低镍锍中的富集程度也较高，如中国金川公司处理铂族金属品位仅 2 g/t 的硫化铜镍精矿，铂族金属在低镍锍中的品位近 30 g/t，富集约 15 倍，炉渣含贵金属仅约 0.27 g/t，铂族金属在低镍锍中的回收率超过 90%，其具体分配见表 32-11。

表 32-11 金川公司硫化铜镍矿电炉熔炼时贵金属的分配

产 品	Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Os	Ru
锍中品位/g·t^{-1}	15.98	6.71	6.86	0.72	1.2	1.32	1.72
分配/%	87.29	88.42	86.96	89.06	91.71	89.28	91.72
渣中品位/g·t^{-1}	0.14	0.05	0.05	0.006	<0.006	0.009	0.006
分配/%	8.69	7.49	7.21	7.07	4.02	6.51	3.03
车间回收率①/%	90.33	91.52	91.81	91.81	94.97	92.49	95.93

① 加上电炉结存部分。

32.2.4.2 闪速炉熔炼

闪速熔炼是镍熔炼的新技术，它克服了传统熔炼方法未能充分利用粉状精矿巨大表面

积和矿物燃料的缺点，大大减少了能源消耗、提高了硫利用率、改善了环境。闪速熔炼有奥托昆普闪速炉熔炼和因柯纯氧闪速炉熔炼两种形式。目前，国内外至少已有5台奥托昆普型镍闪速炉在用于生产（俄罗斯诺里尔斯克厂，1981年投产，处理能力为1656 t/d；中国金川公司，1992年投产，处理能力为1200 t/d）；因柯型闪速炉炼镍仅进行过试生产，因镍在锍、渣两相分配比较低（约65%），故一直未被工业应用。

奥托昆普闪速炉熔炼硫化镍精矿，是将深度脱水（含水率小于0.3%）的粉状硫化精矿在加料喷嘴中与富氧空气混合后，以高速度（60～70 m/s）从反应塔顶部喷入高温（1450～1550℃）的反应塔内，此时精矿颗粒被气体包围，处于悬浮状态，在2～3 s内基本完成了硫化物的分解、氧化和熔化过程。硫化物和氧化物的混合熔体落入反应塔底部的沉淀池中，继续完成造锍与造渣反应。熔锍与熔渣在沉淀池进行沉降分离，熔渣流入贫化炉进一步还原贫化处理后弃去，熔锍送转炉吹炼进一步富集成镍高锍。熔炼产出的SO_2烟气经余热锅炉、电收尘后送制酸系统。典型的闪速熔炼工艺原则流程如图32-15所示。

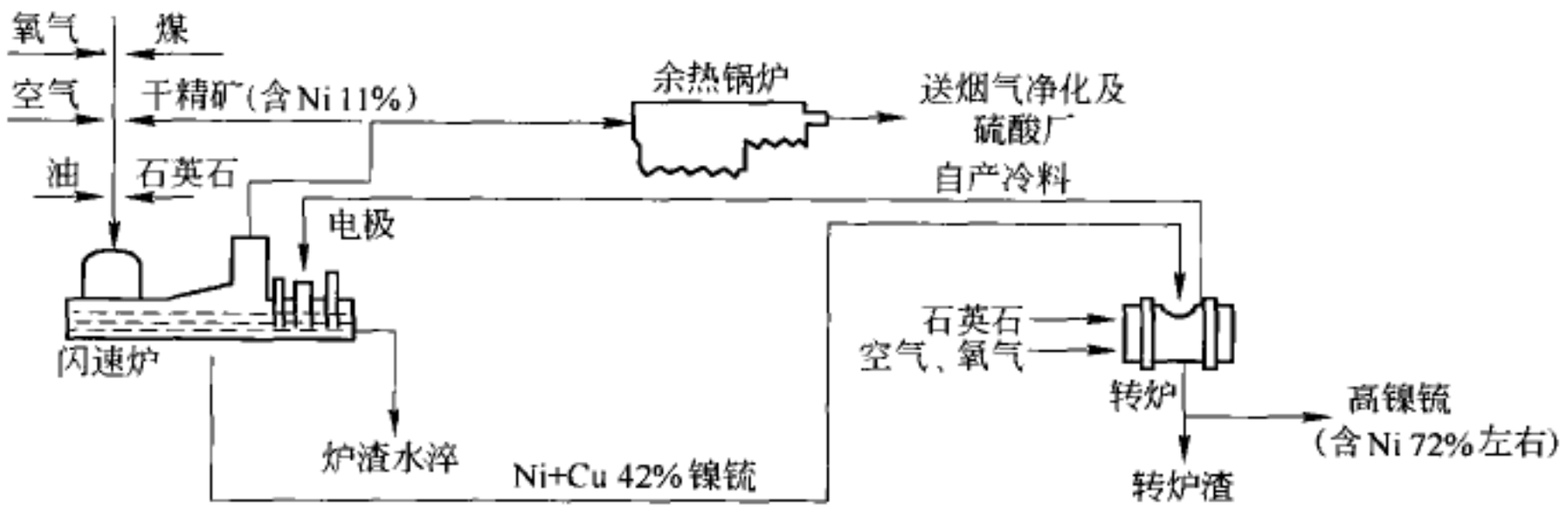


图32-15　闪速熔炼工艺原则流程

闪速炉的入炉物料一般有干精矿、粉状熔剂、粉煤和混合烟灰等。精矿必须干燥至含水率低于0.3%，当超过0.5%时，易使精矿在进入反应塔高温气氛时，由于水分的迅速汽化而被水汽膜包围，阻碍硫化物氧化反应的迅速进行，从而导致生料落入沉淀池。

1992年，中国金川公司的镍精矿闪速炉熔炼系统建成并投产。它是将引进的澳大利亚卡尔古利闪速炉技术和中国技术相结合而建成的，其炉型见图32-16。二者的主要区别主要是：炉顶、反应塔与沉淀池的连接部结构不同；而且金川的闪速炉从沉淀池到上升烟道以及从贫化区到上升烟道的设计都有一个过渡斜面（斜的、内面带槽的水套），通过改善贫化区的电极结构使电极孔密封情况良好，10年来，电极操作平稳、电能损耗少、事故少、维护工作量少。

金川公司进入闪速炉的物料为金川硫化铜镍精矿，含水率为8%～10%，先经过短窑（设粉煤燃烧室）、鼠笼打散机和气流管三段低温气流快速干燥，得到含水率小于0.3%、粒度小于0.074 mm的含量大于80%的干精矿。精矿成分为：Ni 6.62%，Cu 3.07%，Co 0.20%，Fe 41.25%，S 28.31%，CaO 0.97%，MgO 6.09%，SiO_2 7.12%。经测试查明：60% Ni为三方硫镍矿Ni_3S_2，40% Ni为镍黄铁矿$Ni_5Fe_4S_8$；80% Cu为黄铜矿$CuFeS_2$，20%为辉铜矿Cu_2S；钴为Co_3S_4；硫除结合成上述硫化物外，剩余的硫为Fe_7S_8；多余的铁为Fe_3O_4；钙以碳酸盐形态存在；镁以蛇纹石形态存在。

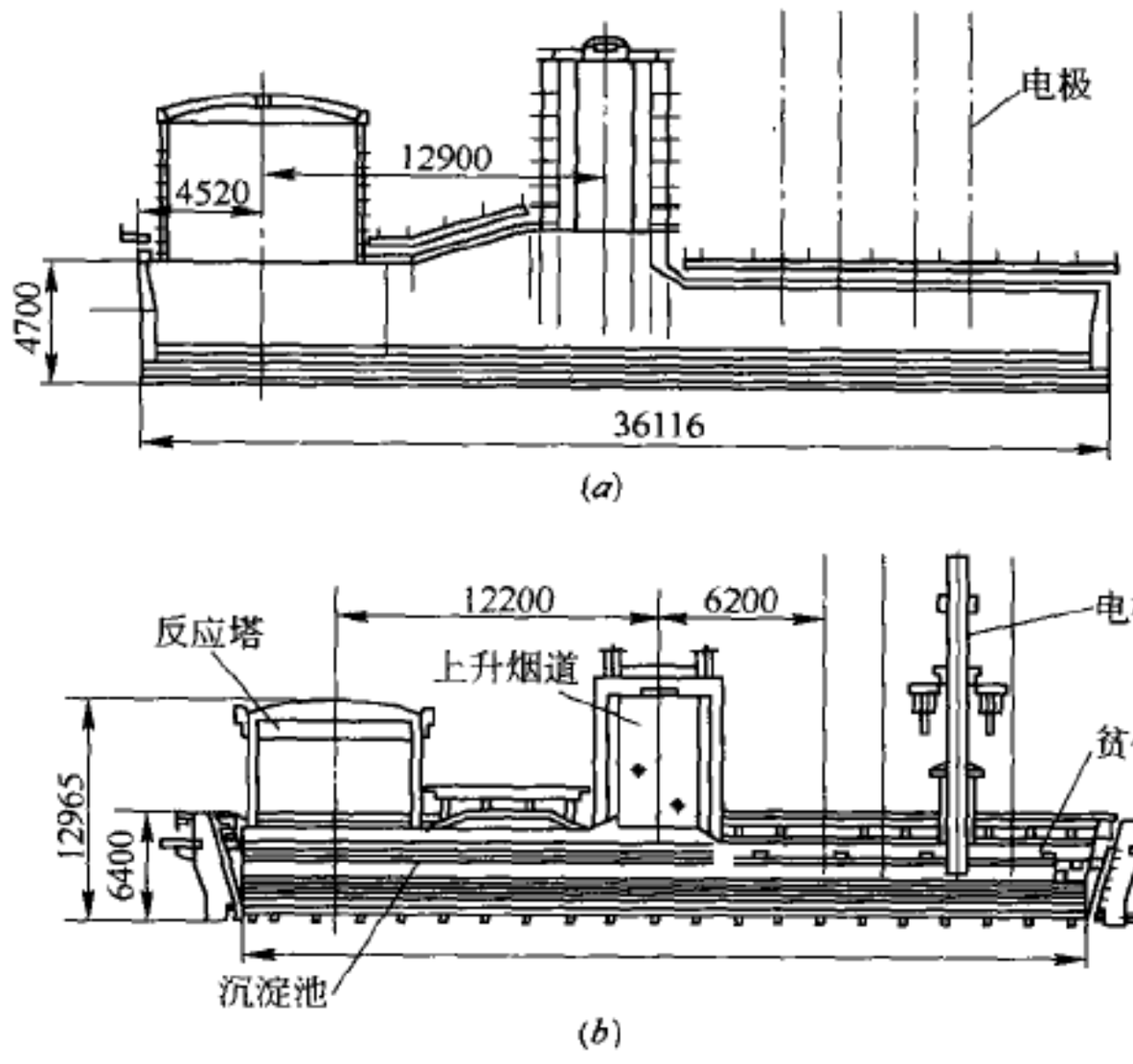


图 32-16 卡尔古利和金川闪速炉结构简图

(a)卡尔古利2号闪速炉;(b)金川闪速炉

金川闪速炉混合烟尘成分为:Ni 6.80%、Cu 3.14%、Co 0.21%、Fe 39.70%、S 3.3%、CaO 1.12%、MgO 6.86%、SiO_2 17.68%。混合烟尘中的硫含量比相应的铜冶炼低。

石英熔剂的成分为:SiO_2 95.65%、CaO 0.39%、MgO 0.26%、Fe 1.47%、H_2O 0.08%。在石英中,钙、镁以碳酸盐形态存在,铁以 Fe_2O_3 形态存在。石英石的加工主要是将含水率小于5%、粒度小于12 mm的石英石,与用粉煤加热产生的热烟气一起通入烘干式球磨机。在磨制石英粉的同时进行干燥,得到含水率小于1%、粒度小于0.246 mm的含量大于90%的石英粉,用压缩空气送至闪速炉炉顶的石英粉仓。

粉煤一般要求含水率低于1%,并磨细至粒度小于0.074 mm的含量大于90%的程度。将含水率小于5%、粒度小于12 mm的原煤进行加热、干燥至含水率低于1%,并磨细至上述要求粒度以供应精矿干燥和熔剂加工使用。

铜镍精矿和石英熔剂混合物料的矿物组成一般有:$(Ni,Fe)_9S_8$、$CuFeS_2$、Fe_7S_8、Fe_2O_3、FeS_2、MgO、SiO_2、CaO等。其中,高价硫化物在反应塔高温下发生离解反应和部分氧化反应。

在镍闪速炉熔炼的高温和氧化性气氛下,镍(铜)硫化精矿的造锍熔炼是利用铁对氧的亲和力大于镍和铜(尤其是铜)对氧的亲和力的特点,即铁优先发生氧化反应,致使精矿(如金川公司精矿的典型成分为:Ni 7.6%、Cu 3.8%、Fe 38%、S 27%)中的一部分硫和铁(高温分解后主要呈FeS形态)氧化。被氧化的硫生成 SO_2,进入烟气;被氧化的铁与脉石以及熔剂中的氧化物造渣。闪速熔炼严格控制入炉的氧料比,能准确地控制部分FeS不被氧化,这部分残存的FeS便与 Ni_3S_2(Cu_2S)形成预定组分的镍(铜)锍(如金川公司镍锍典型成分为:Ni 31%、Cu 14%、Fe 28%、S 24%)。由此可见,造锍熔炼即是主金属镍和铜的火法富集过程。

在氧势较高而又缺乏充足的 SiO_2 熔剂时,FeS和已经部分生成的FeO都可能进一步氧

化生成 Fe_3O_4，反应式为：$3FeS + 5O_2 = Fe_3O_4 + 3SO_2$，$3FeO + 1/2O_2 = Fe_3O_4$。$Fe_3O_4$ 熔点高（1597℃）、密度大（约 5 g/cm³），使得炉渣与镍锍分离不好，造成金属损失增加；而且易在炉底析出沉积，导致炉内生产空间减小，使熔炉处理能力降低。

高温条件下，Fe_3O_4 可被 FeS 和固体碳还原，反应为：$3Fe_3O_4 + FeS = 10FeO + SO_2$；$Fe_3O_4 + C = 3FeO + CO$。生成的 FeO 与 SiO_2 反应造渣，生成 $2FeO \cdot SiO_2$。熔炉中有适量的石英石存在是防止 Fe_3O_4 析出的主要手段。当 Fe_3O_4 含量过高时，可及时加生铁还原处理，反应为：$Fe_3O_4 + Fe = 4FeO$。

黄铜矿（$CuFeS_2$）在熔炼过程中除发生离解反应外，部分 $CuFeS_2$ 和 FeS 直接氧化产生 SO_2、FeO，反应如下：

$$2CuFeS_2 + 1/2O_2 = Cu_2S \cdot FeS + 2SO_2 + FeO$$

$$FeS + 3/4O_2 = 1/2FeS + 1/2FeO + 1/2SO_2$$

反应生成的 FeO 与 SiO_2 造渣。少量铜的硫化物被氧化成氧化物，当有足量的 FeS 存在时又与其发生反应生成硫化物进入镍锍，使得只有少量的铜以氧化物形态溶于渣中。

镍的硫化物除离解反应外，也有少量的 Ni_3S_2 被氧化进入渣中，反应为：$2Ni_3S_2 + 7O_2 = 6NiO + 4SO_2$。反应塔中的镍有 5% ~7% 以 NiO 进入沉淀池中，故沉淀池中渣含镍高达 0.8% ~1.2%。

钴的硫化物 Co_3S_4 在反应塔高温和强氧化气氛中，有 30% ~40% 被氧化为 CoO 进入渣中，其余进入镍锍中。

铜镍精矿中的脉石除 SiO_2 外，还有钙和镁的碳酸盐，它们在高温下发生离解反应，生成 CaO、MgO 与 SiO_2 造渣，其反应为：

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

$$2MgO + SiO_2 = 2MgO \cdot SiO_2$$

$$2CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2$$

根据测定，炉渣 MgO 含量每增加 1%，熔渣温度将升高 9 ~10℃；MgO 含量超过 8% 时，每增加 1%，熔渣温度升高 35 ~40℃。

闪速熔炼生产是一个复杂的系统过程，其生产控制主要是围绕着配料比、镍锍温度、镍锍品位、渣中铁硅比及贫化区电能单耗、贫化区还原剂的控制等技术进行。其中，从反应塔顶加入的物料配比对熔炼过程起着决定性作用。一般是根据工艺选定的炉渣成分、镍锍品位等目标值和入炉物料的成分，通过计算机进行计算、调整和自动控制。以每小时处理 50 t 镍精矿为例，实际产出的镍锍、渣成分与目标值相近，如镍锍中成分为：Ni 28.39% ~34.20(31)%，Cu 13.4% ~14.06(14)%、Co 0.61% ~0.65(0.6)%，Fe 30.36% ~29.12(28)%，S 24.86% ~24.13(24)%，渣中成分为：SiO_2 33.57 ~35.65% (40.5)%，MgO 7.79% ~8.12(7.5)%，CaO 1.20% ~1.22(1.2)%，渣中 $m_{Fe}/m_{SiO_2} = 1.15 \sim 1.25(1.2)$，以上数据括号前皆为实际值，括号内皆为目标值。实际生产中，主要是通过调整每吨精矿的耗氧量来控制镍锍品位。

1993 年，哈贾伐瓦尔塔冶炼厂与奥托昆普研究中心共同开发用闪速炉直接生产低铁高镍锍的新工艺。新工艺取消了传统的转炉吹炼，无转炉渣返回贫化处理；产出连续的 SO_2 气流，改善了硫酸厂的操作条件；减少吊车运输和逸出废气、灰尘量，改善了工厂环境状况；熔

炼炉渣还原贫化后弃渣达到含 Ni 0.3%、Cu 0.2% 的水平，减少了内部循环，提高了金属回收率。

32.2.4.3 熔池熔炼

俄罗斯开发了两种不同的熔池熔炼方法，即瓦纽柯夫法及北镍法。瓦纽柯夫熔池熔炼工艺的概念是从1949年发展起来的；北镍法熔池熔炼技术是20世纪70年代开发的硫化铜镍精矿自热熔炼技术，试验在氧气顶吹竖式熔池熔炼炉中进行，1984年试生产，1986年1月正式投入生产。

最早的工业瓦纽柯夫炉建在俄罗斯诺里尔斯克铜镍矿业公司。1977年，第一座瓦纽柯夫炉在诺里尔斯克铜冶炼厂投入使用，处理 $m_{Cu}/m_{Ni}\approx10$ 的硫化铜镍精矿，风口线的炉膛面积为 20 m^2，日处理量约为2000 t 炉料。诺里尔斯克铜镍矿业公司的铜镍精矿闪速熔炼—电炉贫化炉渣—转炉炼镍高锍工艺成功地使用了20年。与闪速炉相比，其主要优势在于：原料准备简单，可直接处理高品位铜镍原料，一步得到高镍锍的同时获得弃渣；处理硫化铜镍精矿时，单位炉膛面积的生产能力高达 60～80 t/(m^2 · d)，为闪速炉的5～8倍；操作简单，维修容易；投资少，生产成本低(仅约为芬兰闪速炉大修费用的一半)。因此，该公司又新建一台世界上最大的瓦纽柯夫炉，该炉分为两区：氧化熔炼区面积为 60 m^2，还原区面积为 15 m^2；计划日处理硫化铜镍精矿 6000 t；得到的高锍中 Cu、Ni 总量高达 72%～73%，含 Fe 仅 3%～4%；还原区产出的贫化渣计划含 Cu 0.45%、Ni 0.2%。

瓦纽柯夫熔池熔炼简图如图32-17所示。该炉是一个具有固定炉床、横断面为矩形的竖炉。炉缸、熔锍池、炉渣虹吸池以及炉顶下部的一段围墙用铬镁砖砌筑，其他的侧墙、端墙和炉顶均为水套结构，外部用架支承。风口设在两侧墙的下部水套上。有的炉子每侧有两排风口，端墙外一端为熔锍虹吸池，设有排放熔锍的放出口和安全口；另一端端墙外为熔渣虹吸池，设有排放熔渣的渣口和安全口。大型炉的炉膛中设有水套隔墙，将炉膛分隔为包括熔炼区和贫化区的双区室。隔墙与炉顶之间留有烟气通道，炉底之间留有熔体通道，炉子烟

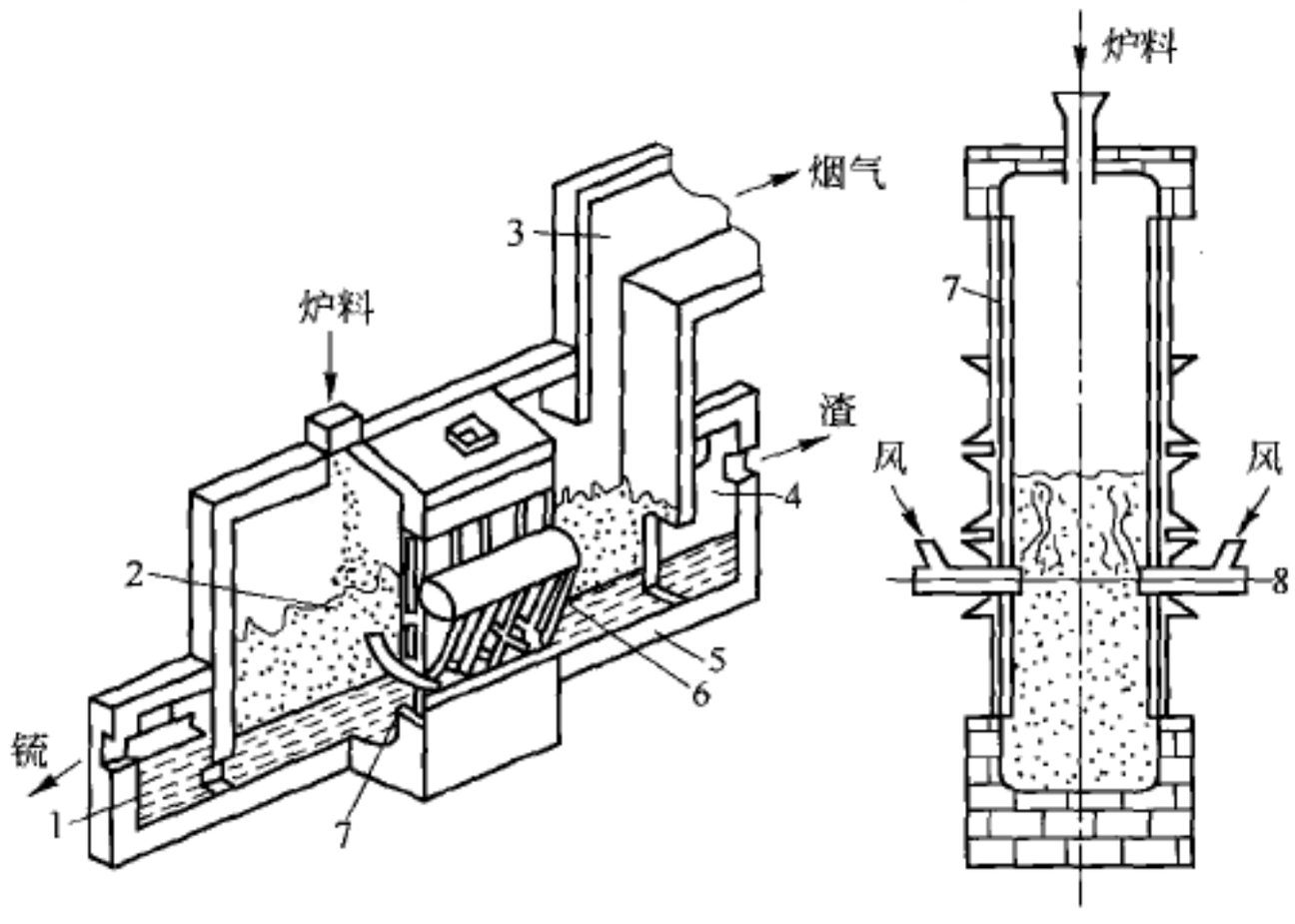


图32-17 瓦纽柯夫熔池熔炼炉的示意图

1—铜锍虹吸道；2—熔炼室；3—烟道；4—渣虹吸道；5—耐火砖砌体；6—空气－氧气风管；7—水套；8—风口

道口有的设在炉顶中部,有的设在靠渣池一端的炉顶上。在熔炼区炉顶上设有两个加料口,贫化区炉顶上设有一个加料口。

为了更充分地搅拌熔池,两侧墙风口的对面距离较小,仅为 2.0 ~2.5 m;炉子的长度因生产能力的不同而变化,为 10 ~20 m 不等;炉底距炉顶的高度很高,为 5.0 ~6.5 m;熔体上面空间高度为 3 ~4 m,有利于减少带出的烟尘量。风口中心距炉底 1.6 ~2.5 m,风口上方渣层厚 400 ~900 mm;渣层厚度和铜锍层厚度由出渣口和出铜口高度来控制,一般为 1.80 m 和 0.8 m;为防止粉状炉料被带入烟道,加料口通常远离烟道口。

炉料从炉顶的加料口连续加入熔炼区,被鼓入的气流搅拌,迅速熔入以炉渣为主的熔体中。炉子上部的熔体被称为炉渣 - 熔锍乳化相,其中包括 90% ~95%(体积分数)的炉渣和 5% ~10%(体积分数)的硫化物或金属微粒。由于强烈搅拌,金属或硫化物相液滴相互碰撞合并,微粒聚结成 0.5 ~5 mm 的小粒,从上层鼓泡层下落并沉到底相。低于风口水平面的区域为一湍动较弱的区域,在此下部平静的区域内,不同液相珠滴会按密度差迅速分离。

处理硫化矿时,瓦纽柯夫过程的基本反应是硫化铁的氧化反应。富氧空气直接鼓入熔渣中,首先发生如下反应(渣中 FeO 用(FeO)表示):

$$6(FeO) + O_2 \longrightarrow 2(Fe_3O_4)$$

渣中 Fe_3O_4(用(Fe_3O_4)表示)的作用是传递氧,使熔体中的 FeS 和碳氧化:

$$3(Fe_3O_4) + [FeS] \longrightarrow 10(FeO) + SO_2 \uparrow$$

$$3(Fe_3O_4) + (FeS) \longrightarrow 10(FeO) + SO_2 \uparrow$$

$$(Fe_3O_4) + C \longrightarrow 3(FeO) + CO \uparrow$$

除以上第一个反应式外,还有部分是直接氧化熔体中的 FeS(用[FeS]表示):

$$[FeS] + O_2 \longrightarrow (FeO) + SO_2 \uparrow$$

$$(FeS) + O_2 \longrightarrow (FeO) + SO_2 \uparrow$$

炉料中的高价硫化物(FeS_2、CuS、$CuFeS_2$ 等)离解成元素硫和低价硫化物,产生的元素硫与渣中的 Fe_3O_4 和鼓风中的氧发生反应:

$$4(Fe_3O_4) + S_2 \longrightarrow 12FeO + 2SO_2 \uparrow$$

$$2O_2 + S_2 \longrightarrow 2SO_2 \uparrow$$

进入熔锍中的 FeS 有一部分溶入渣中:

$$[FeS] \longrightarrow (FeS)$$

瓦纽柯夫炉中相界面大、搅拌强度高,有利于上述硫和氧之间的交互反应,这样就阻止了炉渣与鼓风中的氧按 $6(FeO) + O_2 \longrightarrow 2(Fe_3O_4)$ 反应而过氧化。瓦纽柯夫炉的操作经验表明,在正常熔锍(含 Cu 约 60%)生产时,渣中 Fe_3O_4 的质量分数不超过 10%。这和闪速熔炼不同,闪速熔炼是以固体颗粒或液滴的形式在气流中进行氧化。瓦纽柯夫过程氧化的结果是,炉渣中的硫化铁浓度下降,同时在搅动的乳化相中锍相不是主要的,这也决定了锍在渣中的损失处于最低水平。

诺里尔斯克铜冶炼厂用瓦纽柯夫炉处理铜镍精矿,产出的铜镍锍成分为:Cu 40% ~60%,Ni 3.5% ~4.5%、S 22.7% ~23.5%;渣成分为:Cu 0.65% ~0.86%,Ni 0.15% ~0.21%,Co 0.05% ~0.07%,Fe 40.0% ~43.3%,S 0.7% ~1.2%,SiO_2 28.9% ~30.4%;烟气 SO_2 体积分数为 32% ~40%。

32.2.4.4 吹炼用转炉

电炉、鼓风炉及闪速炉产出的低镍锍含有大量铁的硫化物，需氧化除去，通常在转炉中吹炼到含 Fe2% ~4%，获得以 $Ni_3S_2 \cdot Cu_2S$ 为主并含少量 Cu - Ni 合金的镍高锍。

南非早期采用大瀑布型竖式转炉(Creat-Falls-Fype Converter)，在20世纪60年代被更有效的 P - S 卧式侧吹转炉(Peirce-Smith Converter)所取代。现代工业上，多数工厂使用此类卧式转炉。它由炉基、炉体、送风系统、排烟系统、传动系统及石英、冷料加料系统等组成，其炉体剖视图见图32-18。某些冶炼厂卧式侧吹转炉吹炼的装备、作业条件及产物成分，见表32-12。

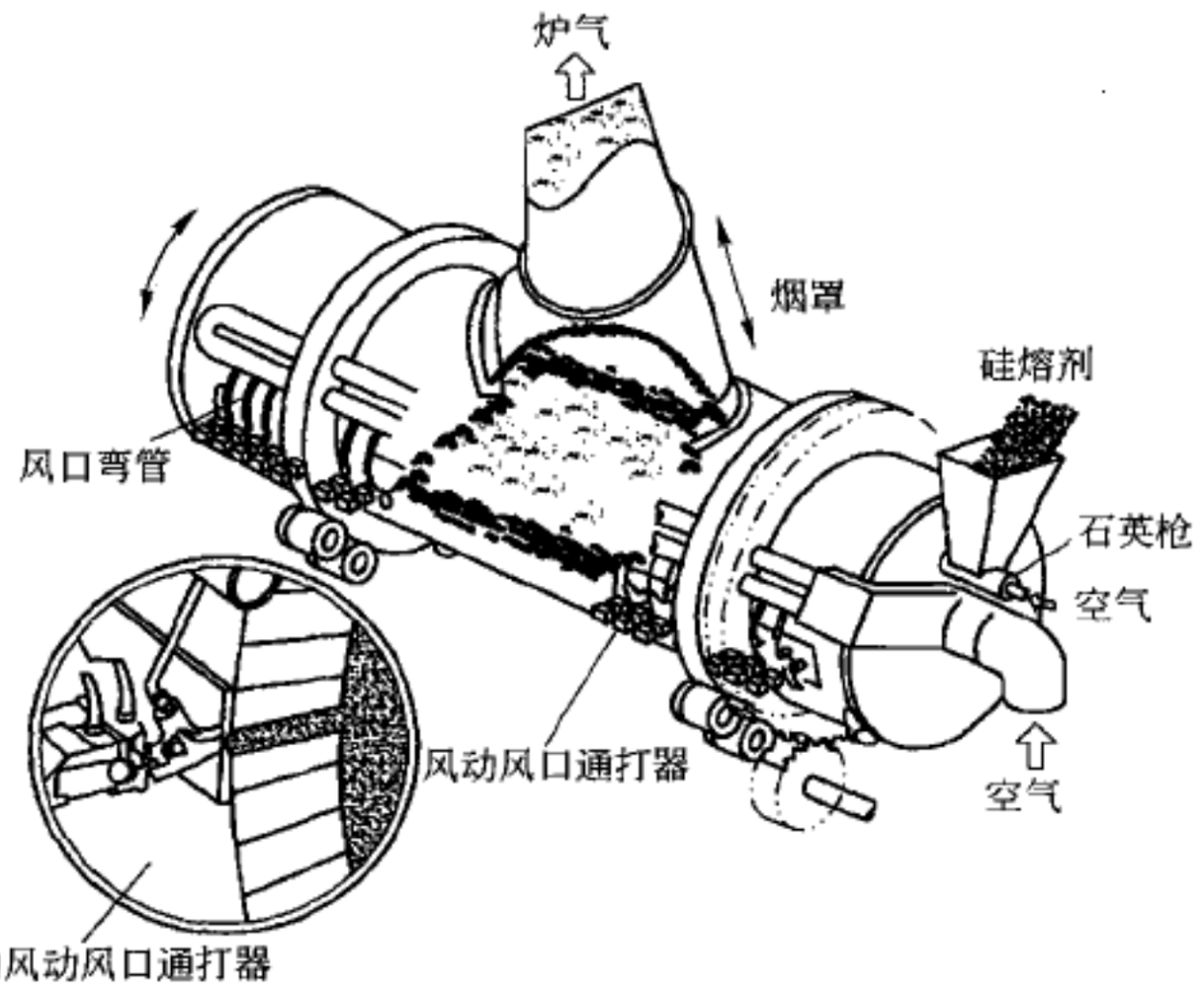


图32-18 卧式侧吹转炉剖视图

表32-12 卧式侧吹转炉吹炼实例

项 目	北镍公司	诺里尔斯克公司	金川公司	卡尔古利镍冶炼厂	哈贾伐尔塔冶炼厂	汤普森镍冶炼厂	鹰桥镍冶炼厂
转炉尺寸/m×m	6.1×φ3.6	8.5×φ4	6.1×φ3.66	6.1×φ3.7	5.8×φ3.2	10.7×φ4.1	7.3×φ4，9.1×φ4
风口数/个	28	48	32	24	28	36	52
风口直径/mm	38	50	38	50	50.8	41	
石英消耗/$t \cdot t^{-1}$	1.2	2~2.2	0.85			1.443	1.04
作业时间/h	34	25~28	12	8	16	25.7	
鼓风量/$m^3 \cdot min^{-1}$					250	250	651.3
高锍产量/$t \cdot h^{-1}$	1.2~1.5	1.3~1.5	3.5			6.35	2.2
低镍锍成分/%	Ni 13，Cu 9	Ni 13，Cu 9，S 26	Ni 16，Cu 19，S 24	Ni 48.4，Cu 3.84，S 25.4	Ni 29.4，Cu 19.6，S 25.4	Ni 15~17，Cu 1，S 25，Fe 48~50	Ni 8.5，Cu5，S24.7，Fe 53.7

续表 32-12

项　目	北镍公司	诺里尔斯克公司	金川公司	卡尔古利镍冶炼厂	哈贾伐尔塔冶炼厂	汤普森镍冶炼厂	鹰桥镍冶炼厂
高镍锍成分/%	Ni 42，Cu 33，Co 0.6，Fe 2～4，S 22	Ni 49，Cu 26～28，Co 0.5，Fe 2～3，S 18	Ni 46，Cu 23，Co 0.6，Fe 2，S 22	Ni 72，Cu 5.52，Co 0.77，Fe 1.1，S 19	Ni 54，Cu 35.9，Co 0.8，Fe—，S 6.3	Ni 75～79，Cu 3，Co 0.6，Fe 0.5～1，S 19	Ni 8.6，Cu 27.96，Co—，Fe 0.92，S 24.5
转炉渣成分/%	Ni 1.5，Cu 1.3，Co 0.26～0.5，Fe_3O_4 + FeO 66，SiO_2 26	Ni 1.05，Cu 0.85，Co 0.17，Fe_3O_4 + FeO 66，SiO_2 20	Ni 0.9，Cu 0.8，Fe_3O_4 + FeO 66，SiO_2 20	Ni 3.4，Cu 0.33，Co 0.88，Fe 54.4，SiO_2 19	Ni 4.64，Cu 2.4，Co 2.3，Fe 42，SiO_2 28.3	Cu + Ni 2～3，FeO 50，SiO_2 23～24	Ni 1.0，Cu 0.7，SiO_2 24.4，Fe 48.9，Fe_3O_4 16.7，S 2.1

氧气顶吹转炉吹炼是从旋转转炉顶部吹入工业氧气，将低镍锍吹炼成高镍锍或粗镍的吹炼方法。1973 年，加拿大国际镍公司铜崖冶炼厂将低镍锍吹炼成含硫 0.2% ～4% 的粗镍铜合金，作为羰基镍法的原料，其技术关键是需要达到 1445℃ 以上的高温和防止生成氧化镍；印度尼西亚的梭罗阿科冶炼厂则将镍锍吹炼成高镍锍。

32.3　其他初步富集方法

32.3.1　还原熔炼

由于铂族金属亲铁，在自然界中常与铁共生，在高温下，铁与铂族金属形成连续固溶体。铂－镍、钯－镍在 600℃ 以上也存在着连续固溶体，其他铂族金属在高温下也溶于镍中。铜是面心立方结构，原子半径也与铂族金属接近，与铂、钯、铑皆能形成固溶体，且可溶解一定量的铱，故都可以用作铂族金属的捕集剂。镍铁合金中含一定量铜时，可降低合金熔点，更有利于回收。

一些含铂族金属较低的矿石，可用熔炼的方法使金属相与造渣元素分离，并将铂族金属和某些重金属（如铜、镍）富集在金属相中。这方面现有的实例中多采用铁合金作捕集剂。

32.3.1.1　熔炼钙镁磷肥

云南元谋朱布铂矿，铂、钯品位约 2 g/t，铜、镍皆仅约 0.2%，且属于深度氧化的难选矿石，用现有方法处理皆不经济。昆明贵金属研究所提出了一个综合利用的新工艺。该工艺系利用铂矿石中的 MgO、SiO_2 在熔炉内与磷灰石共熔，使原来不能被植物利用的 $\alpha-Ca_3(PO_4)_3$ 或 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$，转化为能溶于弱酸、易被植物吸收的 $\beta-Ca_3(PO_4)_3$ 和非晶质或微晶质的 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$，即俗称的钙镁磷肥；同时，将铂族金属和铜、镍富集回收于还原产生的铁合金之中。

工业试验在鼓风炉中进行。所用铂矿石成分为：CaO 8.23%、MgO 25.68%、SiO_2 40.14%、Fe_2O_3 9.32%、Al_2O_3 2.36%、Ni 0.19%、Cu 0.22%，Pt 1.07 g/t、Pd 0.60 g/t、Rh 0.02 g/t、Ir 0.04 g/t、Au 0.18 g/t、Ag 2.64 g/t。按 $m_{MgO}/m_{P_2O_5} \approx 3$，$m_{MgO}/m_{SiO_2} \approx 1$，残余碱度 $(m_{CaO} + m_{MgO})/m_{SiO_2} \approx 1$ 的要求配入磷灰石（试验用磷矿石成分为：CaO 42.41%、MgO 0.12%、P_2O_5 29.70%）。实际配料为：$m_{铂矿石}:m_{磷灰石} = 55:45$，焦比 22% ～24%。熔渣水淬后即作为钙镁磷肥。其中，有效磷 P_2O_5 占 17% ～18%，磷转化率在 95% 以上，含铂品位低于

0.07 g/t,钯品位低于0.03 g/t。产率占铂矿石8.6%的磷镍铁(主要成分为:Fe 78.42%、P 11.7%、Ni 1.81%、Cu 1.77%)中富集回收了92.5%的铂和99.5%的钯(磷镍铁中铂族金属品位升高为:Pt 13 g/t、Pd 7.7 g/t、Rh 0.27 g/t、Ir 0.44 g/t、Au 2 g/t),并回收了65.4%的铜及86.4%的镍。磷镍铁在反射炉中吹炼,吹炼温度为1300~1350℃,可自热进行。第一阶段加入石英砂造铁橄榄石渣,含有效磷高,可作为磷肥;第二阶段加镁砂和石英砂造渣进一步除磷,二期渣返回一期吹炼。产出的镍铜合金成分为:Ni 45.5%、Cu 28.1%、Fe20.5%、P 6.5%,Pt 287.5 g/t、Pd 180.1 g/t、Rh 7.2 g/t、Ir 10 g/t、Os 5.85 g/t、Au 54 g/t。吹炼回收率为:Pt、Pd >94.6%,Ni 92.1%,Cu 71%。

熔炼、吹炼合计,贵金属在镍铜合金中富集约300倍,总直收率为:Pt 92%、Pd >95%、Ni 78.1%、Cu 46.3%。此合金可选择多种方案处理以综合利用,一般可用电解法进一步富集,从阳极泥中提取贵金属,其原则流程见图32-19。

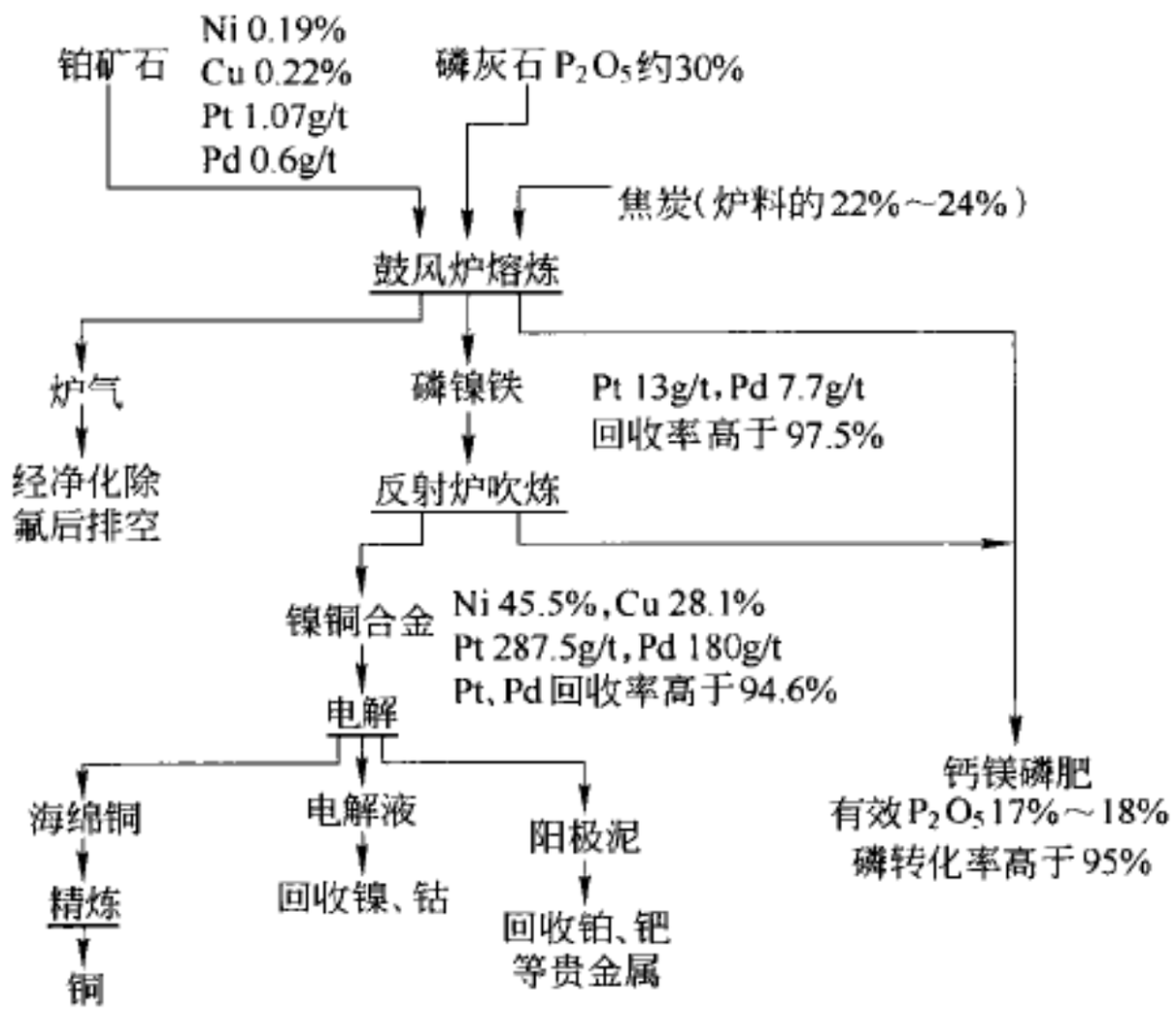


图32-19 钙镁磷肥法处理低品位铂矿石工艺流程

1970—1972年,该工艺流程在云南光明磷肥厂进行过试生产。1970年8月—1972年6月,共投入铂矿石19547 t,产出钙镁磷肥44372 t,磷镍铁1055 t。磷镍铁中Cu、Ni品位提高约10倍,Pt、Pd约13倍。在生产正常的1972年3—6月,投入铂矿石4300.5 t,产出磷镍铁350.2 t(产率8.15%),金属直收率为:Ni 85.20%、Cu 85.16%、Pt 93.34%、Pd 97.97%。实践证明,在生产钙镁磷肥的同时富集回收贵金属及铜、镍,技术上可行,经济上合理。

该新工艺综合利用完善、金属回收率高、工艺简单、设备易于解决,在同时具有磷矿和铂矿资源且运输条件较好的情况下,经济效益明显。

32.3.1.2 熔炼铸石

铸石是一种属于辉石晶体的人工合成材料,具有耐蚀、耐磨性和美丽的花纹,是一种高级建筑材料。某橄榄石型低品位铂矿(含Pt 0.119 g/t、Pd 0.195 g/t、Cu 0.15%、Ni 0.06%)按 $m_{铂矿}:m_{玄武岩}:m_{铬铁矿粉}=2:2:1$ 或4:5:1配料,焦比为50%,用鼓风炉熔炼,可得合格铸石产品。炉底铁中含Fe70%,富集了约90%的铂族金属,富集比为25,品位为:Pt 2.5 g/t、Pd

5.0 g/t、Cu 1.32%、Ni 1.05%。可用吹炼法除铁,产出铜镍合金,再提取铜镍和铂族金属。此法可考虑用于低品位铂矿和铬铁矿的综合利用。

32.3.2 直接从矿石中湿法提取铂族金属

从矿石中提取铂族金属是一个复杂、冗长的过程,人们很希望能够找到一个直接从矿石中选择性提取铂族金属的方法,就像用氰化法从矿石中提金一样。虽然为之进行了多方面的探索,但由于铂族矿物的复杂性,至今还没有取得实用性进展。

最简单和方便的联想是氰化法对提取铂族金属的适应性,根据 Me – CN – H_2O 系的热力学分析,Pt、Pd 也能与 CN^- 形成稳定的配合物,也就是说在理论上是可行的。C. M. Mclnnes 等对澳大利亚 Coronation 矿山矿石用氰化法进行的试验有一定的代表性。该矿若用 Au 1 g/t 作下限,根据钻机岩芯切片计算,指示资源的矿石储量为 3.49×10^6 t,品位为:Au 5.12 g/t、Pt 0.21 g/t、Pd 0.56 g/t。矿石中某些铂族矿物粒度很细,含硫化矿物很少,一般常用的重、浮选法难以适用,因此,对其 4 个矿样(代表 3 种不同的矿石岩性)进行了氰化浸出的系统试验。将矿石磨至 80% –0.074 mm,在 pH =11.5 条件下氰化 48 h(标准的氰化条件),可提取 6% ~18% 的铂、20% ~50% 的钯(其数值取决于矿石类型)以及高于 95% 的金。降低氰化矿浆 pH 值至 9.5 下,可使 Pd 氰化提取率高达 85%,而 Pt 仍低于 20%。更细的研磨可提高钯的提取率,但不影响铂的提取率,且使金的提取率稍降。在 pH = 9.5 的条件下,添加铊盐可提高铂的提取率到 30% ~35%,但铊盐对工作人员的健康有害。添加氯化钠、硫代硫酸钠、铅盐和过氧化氢,对贵金属的提取率没有影响。磨细矿样用 NaCl – H_2O_2 在 pH =1 的条件下预处理,过滤后在 pH = 9.5 条件下氰化,铂提取率可从 20% 提高到 37%,然而钯的提取率却降到 25%。

进一步研究表明,在较高温度下,氰化可获得较高的 Pt、Pd 提取率。如用加压氰化法处理属于氧化矿的铂、钯高品位金矿石(石英 – 长石斑岩),成分为:Au 90.9 g/t、Pt 9.2 g/t、Pd 2.19 g/t,Fe 2.19%、SiO_2 62.7%、S 0.1% 及 0.02% 的 Cu、Zn、Pb。所用流程为:磨矿—混汞提金—尾渣室温或高温氰化—活性炭吸附金、铂、钯—从载金炭回收金、铂、钯。建议的最佳条件为:空气加压,温度为 100 ~125℃,时间为 4 ~6 h,pH = 9.5 ~11.5,贵金属浸出率为:Au 95% ~97%,Pt 73% ~79%,Pd 87% ~92%。另外的报道也指出,高温、高压氰化法可有效浸出微细的 Pt、Pd、Rh 活性金属,如废汽车尾气净化催化剂(含 Pt 435 g/t、Pd 186 g/t、Rh 25 g/t)磨细后用 1% NaCN 浆化入高压釜,160℃时氰化浸出率可达 94% ~98%。可以认为:在常压氰化法提金过程中,附带回收部分钯是可行的,但铂的提取则比较困难;加压氰化可获得较高的钯、铂浸出率。至于 Rh、Ir、Ru、Os 的提取率尚缺乏报道,估计将会更难。以上氰化法处理的对象都是含硫很少的氧化矿,由于铂族矿物种类多、性质各异,将很难找到一种特效、廉价、对设备腐蚀性小的浸出剂。

在加压湿法冶金处理含铂族金属铜镍硫化矿方面,进行过加压氨浸、加压酸浸、加压碱浸和加压氰化等试验。加压氨浸由于易造成铂族金属分散、不适于处理含贵金属品位高的物料,且试剂消耗大,限制了它的发展。硫酸介质中加压氧化酸浸,可使大部分铜、镍、钴、铁的化合物进入溶液,而与富集在渣中的铂族金属分离,但对设备的要求及处理费用都较高,工业上多用于处理含铂族金属的铜、镍、锍,尚未见用于精矿的报道。加压碱浸适合于处理

含有大量耗酸的碱性脉石物料，也是主要由于成本问题，未见其在工业应用。加压氰化处理含铂族金属物料是近年内才出现的新技术，但用于处理硫化矿或其浮选精矿时会遇到下述问题：

（1）在氰化物溶液的浸出体系中，由于大量存在硫化物，使体系电位很难提高到浸出铂族金属所需的氧化电位；

（2）在含铂族金属硫化矿中，大量的硫化铁包裹铂族金属，使它很难与氰化物溶液接触而被浸出；

（3）矿石中大量存在的铜、镍、钴等有价金属多具有较高的经济价值，必须有效地综合回收，而单用氰化法将很难实现；

（4）因为硫化矿石中耗费氰化物的成分太多，导致氰化物的消耗量远比处理氧化矿时大得多，从而显著提高冶炼成本，在经济上不可行。

针对中国云南省金宝山钯铂矿浮选精矿，国内科技工作者从多方面进行了湿法直接处理的探索研究。报道研究结果显示：金宝山铂钯精矿（品位为：Cu 5.10%、Ni 3.74%、Pt 31.13 g/t、Pd 47.25 g/t 及总量约 5 g/t 的 Rh、Ir、Ru、Os）用微波（频率为 2450 MHz、功率为 1.5 kW 的微波马弗炉）照射后，以含有强氧化性试剂的强酸溶液浸出，可浸出 97% 的 Cu、Ni，87.95% 的 Pt 和 95.43% 的 Pd，但未报道具体条件及实验数据。很显然，此法在经济上、技术上都缺乏实用性，因为使用强酸和强氧化剂不仅处理量大、设备问题难解决，所以加工成本高；而且矿石中的大部分组分几乎是无选择地全部溶解，所得到的将是一个钯和铂含量很低。成分极其复杂的难处理溶液。而且，后来又有研究结果报道指出：虽然肯定微波处理有快速加热、内外一致加热和选择性加热的特性，使矿物晶粒间产生热应力，导致晶间缝扩展变宽，从而达到破坏矿物晶体结构、改变矿物物相和元素价态、打开包裹体的目的，但对于该精矿（试料含 Pt 32.04 g/t、Pd 41.63 g/t，Rh 品位 + Ir 品位 + Os 品位 + Ru 品位合计 5.13 g/t）进行实际微波加热预处理的试验并未证实前述结果，铂、钯回收率都不高。故改用硫酸熟化后预浸，试验指出，铜浸出率随熟化温度（135 ~ 150℃）、时间（大于 10 h）、酸量（$m_{酸}/m_{矿} \geqslant 1.5$）的增加而增加；并通过正交试验确定最佳预处理条件为：$m_{矿}:m_{硫酸}=1:0.5$，150℃处理 10 h，预浸酸量为 1:0.8，液固比为 4，常温浸出 2.5 h；浸出率为：Cu 99.55%、Ni 98.74%、Co 92.17%；二级氧化酸浸酸度为 2.9 mol/L，氧化剂用量为 50%、温度 95℃、时间 2.5 h，据称铂、钯浸出率分别为 89.93% 和 89.26%。但文章未给出一次酸浸液中 Fe、Mg 的浓度，二级氧化酸浸渣组分，Pt、Pd 浸出液中贱金属的含量，因而难以对铂、钯的实际浸出率做出准确判断。

还有文献报道预处理精矿采用盐酸加氧化剂浸出工艺的试验结果，重点考察了浸出温度、时间、酸度和氧化剂用量等条件对于铂浸出率的影响（见图 32-20 ~ 图 32-23）。按选定的较优条件浸出，获得的浸出液质量浓度为 Pt、Pd 合计 13.94 mg/L，据浸渣成分计算出的浸出率为：Pt 89.93%、Pd 89.26%、Cu 99.55%、Ni 98.74%、Co 92.17%。浸出液经置换，得到含 Pt、Pd 达 8.18% 的精矿（置换回收率为：Pt 88.56%、Pd 94.20%）。由于未提供试验规模及具体条件，且缺乏金属平衡，其结果尚难以准确判断。但是，即使能达到所报道的数据，也由于试剂消耗过大、对设备要求较高（强酸介质加氧化剂在 95℃条件下浸出），从提炼成本、环境保护、操作条件和技术指标等方面考虑，估计很难实现产业化应用。

图 32-20 浸出温度对铂浸出率的影响

图 32-21 浸出时间对铂浸出率的影响

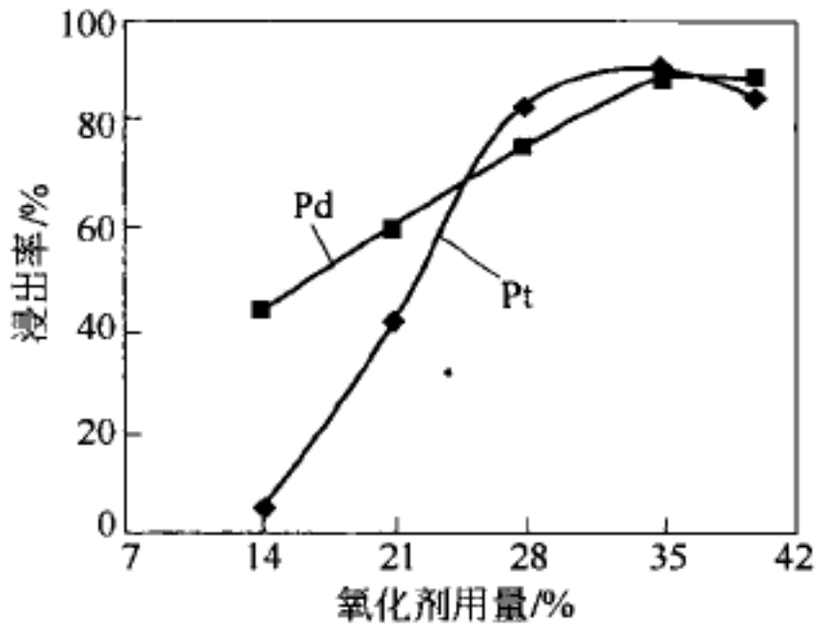


图 32-22 氧化剂用量对铂、钯浸出率的影响

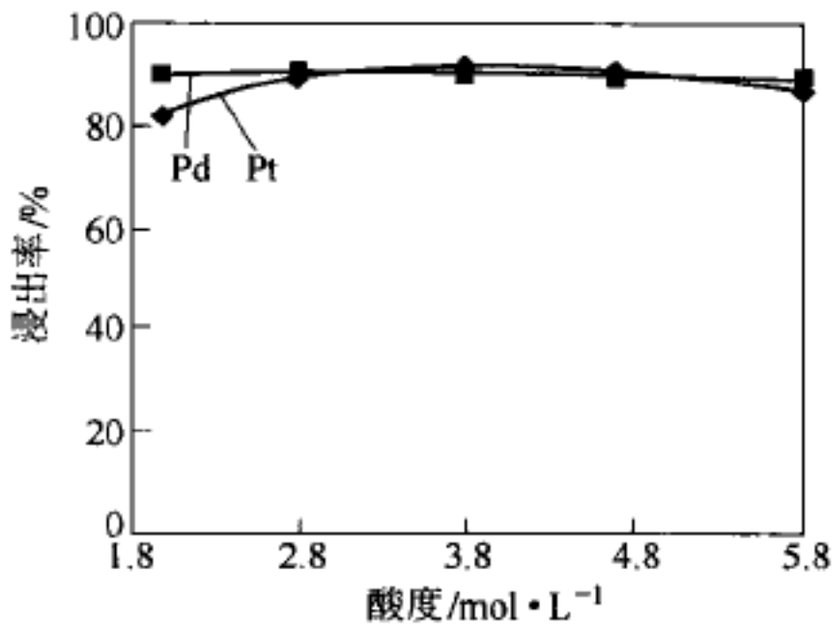


图 32-23 酸度对铂、钯浸出率的影响

陈景、黄昆等对用加压氰化法处理的金宝山钯铂矿浮选精矿进行了研究，并申请了发明专利，处理的精矿成分为：Pt 36.73 g/t、Pd 51.42 g/t，Cu 4.28%、Ni 3.86%、Co 0.3%。其工艺原则流程见图 32-24。

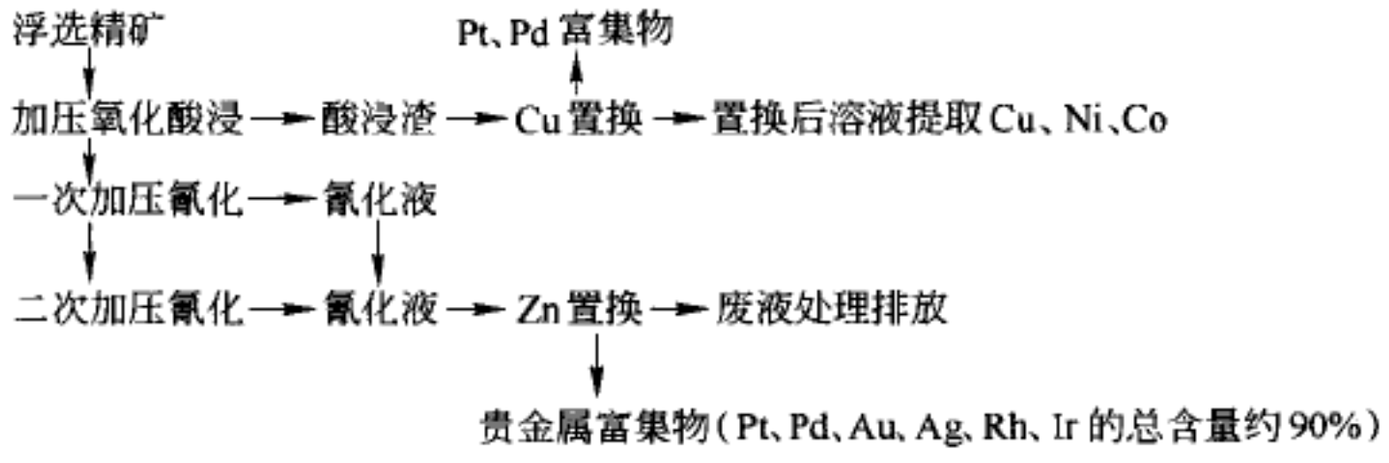


图 32-24 处理含铂、钯硫化浮选精矿全湿法原则工艺流程

其主要特点是：在加压氰化前增加加压氧化酸浸工序，使 Cu、Ni、Co 进入溶液，按酸浸渣的分析数据计算，Cu、Ni、Co 的浸出率高于 99%，而大部分铁以 Fe_2O_3、FeO(OH) 形态保留在渣中，此时虽有少量的 Pt、Pd 进入酸浸液中（按提供的数据计算约为：Pt 8% ~ 10%、Pd 10.9% ~ 14.4%），但可用铜置换回收；经过预处理后，在加压氰化时消耗氰化物的物质已明显减少，从而可以降低处理成本。通过两次加压氰化所得的溶液（贵金属浓度很低），需用 Zn 置换得到贵金属富集物。5 kg 批料试验按二次氰化渣的含量计算，浸出率为：Pt 95.30% ~ 96.41%、Pd 99.30% ~ 99.41%。虽然这是一个很有意义的尝

试，但是因为试验规模尚小且缺乏详细的试验条件、试验数据及不能提供金属平衡计算的结果；再考虑到加压酸浸预处理的规模大、试剂消耗多等问题，估计预走向实际工业应用还需要进行大量的试验和核算工作。

虽然上述试验研究还存在较多不确定的因素，但毕竟是在探索的道路上前进了一步，为今后的深入研究提供了一些新思路。其中的加压氰化法，如果能够在继续进行的扩大和试生产过程中妥当解决有关的技术、工程、设备、生产成本等问题，将有可能成为一种有实用价值的新工艺。

33

富集和提取铂族金属精矿

含铂族金属硫化铜镍精矿通过造锍熔炼、吹炼，获得富集铂族金属的高锍，其中主要成分仍然是镍、铜硫化物。因此，进一步冶炼的任务就在于使铂族金属与镍、铜的硫化物分离，获得铂族金属精矿。其他经初步富集的含铂族金属载体（如磷镍铁），推荐经吹炼获得铜镍合金后电解，在阳极泥中富集回收。

33.1 富集提取的工艺原则

造锍熔炼、吹炼获得的含铂族金属物料，在与脉石及大量的铁硫化物分离后，富集了贵金属的载体“高锍”（或称为铜镍高锍、镍高锍、高冰镍），下一步富集的目标是获得可供精炼处理的铂族金属精矿。为实现此要求，往往需要再经过多次富集、提取过程。

根据高锍中的铂族金属含量，可以大致分为铂族金属铜镍高锍和铜镍高锍两大类。

（1）铂族金属铜镍高锍，以提取铂族金属为主要目的，同时综合回收镍、铜。主要以南非产的铂族金属铜镍高锍为代表，其中含铂族金属品位较高，一般约 3000 g/t（0.03%），分离富集工艺大致可分为：1）分层熔炼—镍精矿—粗镍电解—阳极泥—再处理—铂族金属精矿；2）三段加压浸出—铂族金属精矿；3）磨浮—铜镍合金—硫酸加压浸出—铂族金属精矿。

（2）铜镍高锍，指含铂族金属较前一类少、以镍为主金属、需综合回收铂族金属的高锍。因为铂族金属含量较低，其富集提取过程要长一些，且因各厂物料和生产条件的差异较大，富集提取工艺较南非铂族金属铜镍高锍的处理过程要更复杂。主要有：

1）加拿大鹰桥的铜镍高锍，采用的工艺是氯气选择性浸出—硫化铜渣—沸腾焙烧浸出—电炉熔炼—盐酸氯气浸出—脱硫—铂族金属精矿；

2）加拿大 Inco 的铜镍高锍（加拿大萨德伯里高锍含铂族金属 20 ~ 50 g/t），采用的工艺为磨浮—铜镍合金—氧气顶吹—高压羰化—铜渣—加压酸浸—铂族金属精矿；

3）中国金川的铜镍高锍（高锍含铂族金属约 20 g/t），采用的工艺为磨浮——一次铜镍合金—二次硫化 - 磨浮—二次铜镍合金—盐酸氯气浸出—脱硫—铂族金属精矿；

4）中国阜康的铜镍高锍（高锍含金和铂族金属共 2 ~ 3 g/t），采用的工艺为常压硫酸浸出—加压硫酸浸出—硫化铜渣—沸腾焙烧—硫酸浸出—电炉还原熔炼—电解—阳极泥—再处理—铂族金属精矿。

（3）俄罗斯诺里尔斯克矿中含镍、铜和铂族金属都较高，需要共同回收，处于上述两类情况之间，其处理工艺为：磨浮—硫化镍精矿—粗镍电解—阳极泥—再处理—铂族金属

精矿。

从上述实例可以看出:随着高锍中铂族金属含量的降低,分离富集工艺变得更为复杂和冗长,但高锍处理工艺中有不少工序是相同的,并可大致看出选择工艺时应遵循的原则是:

(1) 在富集提取过程中,应进一步与残留的脉石和铁硫化物分离。

(2) 富集提取的重点是,实现铂族金属与大量的铜、镍硫化物分离。为实现此分离,常需分步进行。一种工艺是先与铜硫化物分离,让铂族金属富集在以镍硫化物或镍合金为主的载体中,如镍锍(镍精矿)或铜镍合金,常用的工艺有分层熔炼、磨浮等。

(3) 镍锍或铜镍合金主要通过湿法选择性浸出、电解等工艺,使铂族金属与主金属镍分离,获得的铂族金属精矿从主金属流程中分离出来,单独进入铂族金属冶炼流程。

(4) 选择富集提取工艺,应遵循铂族金属尽早与主金属分离且不被分散的原则,即力争同时实现高的铂族金属直收率和与主金属的有效分离。

(5) 对提取过程中产生的各种物料应认真取样分析,在没有确切把握的情况下,不要轻易丢弃,以免造成不可挽回的损失。特别是各种准备排放的废液,一定要采取有效措施,以保证其中的铂族金属得到有效回收。

为了避免重复和能够较深入地探讨每个工艺过程,以下就各个单元过程分别予以介绍。

33.2 火法分离

33.2.1 分层熔炼

铜镍高锍主要是由镍、铜硫化物组成的共熔体,含 Fe 1% ~4%,S 约 20%。分层熔炼是 1890 年奥尔福特(Orford)公司发明的一种工艺,即用硫化钠熔融处理高锍,液态硫化铜大量溶入硫化钠(密度约 1.9 g/cm^3)顶层,而较重的硫化镍(密度约 5.7 g/cm^3)留在底层,冷却后两层可撞击分开,故又称为顶底法或分离熔炼。银和硒、碲主要进入顶层,而铂族金属则富集于以 Ni_3S_2 为主的底层,经过处理,分别从镍冶炼系统富集提取铂族金属,从铜冶炼系统提取银、硒、碲和微量的铂族金属。底层对铂族金属的富集非常有效,分配系数(两相品位比)很高,回收率高于98%。南非早期用此工艺处理铂族金属铜镍高锍,并沿用了数十年。

此法的实质是基于 Cu_2S、Ni_3S_2 和 Na_2S 的关系不同。铜镍高锍块与硫酸钠、焦炭一起加入鼓风炉熔炼,高温下 Na_2SO_4 分解为 Na_2S,并与高锍中的 Cu_2S 形成低密度合金;而 Ni_3S_2 分离为高密度的独立相,冷却后分为两层。从 Cu_2S-Na_2S 和 $Ni_3S_2-Na_2S$ 状态图(见图 33-1 和图 33-2)可以看出:在熔融态,Cu_2S、Na_2S 完全互溶。而 Ni_3S_2、Na_2S 在熔融态时的互溶度不高,凝固后将生成界限清楚并易于分离的两层,下层密度较大,含 80% Ni_3S_2 与 20% Na_2S;上层密度较小,含 20% Ni_3S_2 及 Cu_2S 与 80% Na_2S。从 $Ni_3S_2-Cu_2S-Na_2S$ 三元系(见图 33-3 和图 33-4)可知,当第一次所得的底层(其成分相当于图 33-4 中的 δ' 点)与新加的 Na_2S 再熔炼时,可使其含镍量增多而铜减少,即第二次熔炼获得的底层成分相当于 δ'' 点,并获得成分相当于 M'' 点的顶层。很明显,一次分层熔炼达不到满意的铜镍分离指标,且冷却后靠人工剥离劳动强度大、条件差、工艺周期长、返料多、金属直收率低,故当磨浮法出现后,该法在工业上已很少使用。

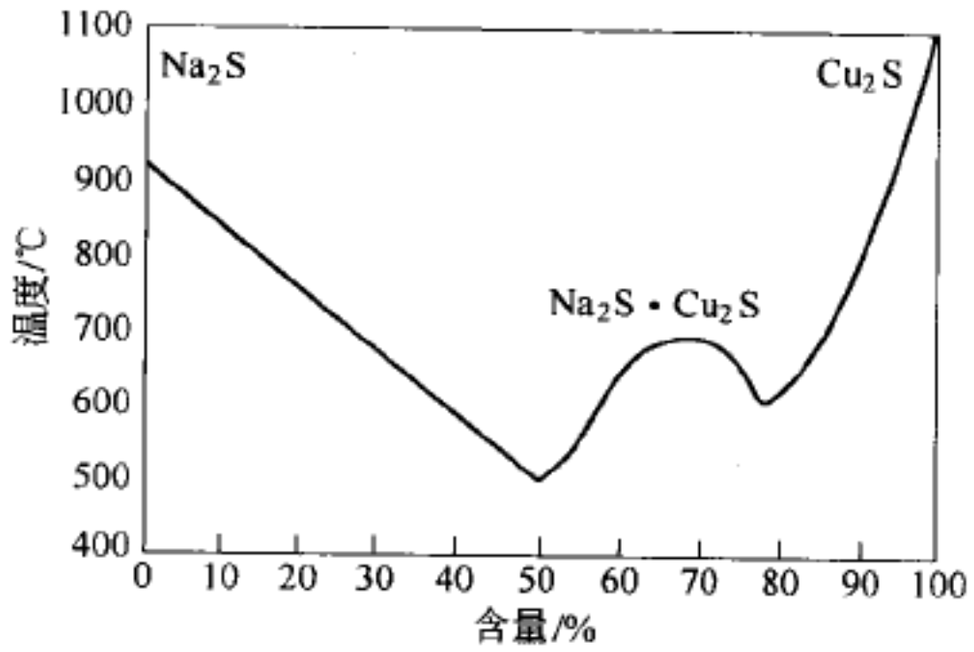


图 33-1 $Cu_2S - Na_2S$ 系状态图

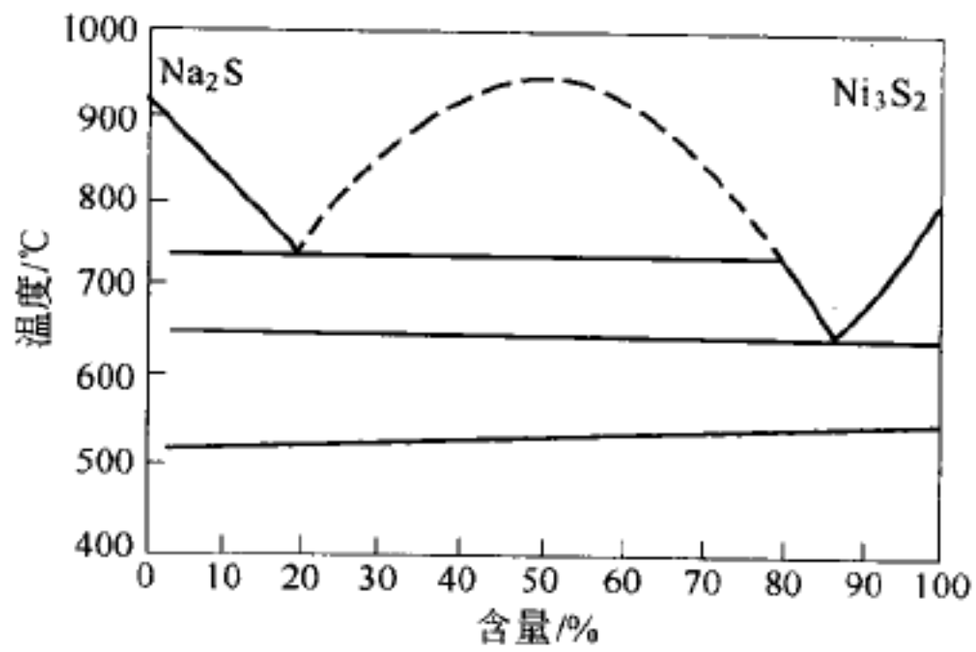


图 33-2 $Ni_3S_2 - Na_2S$ 系状态图

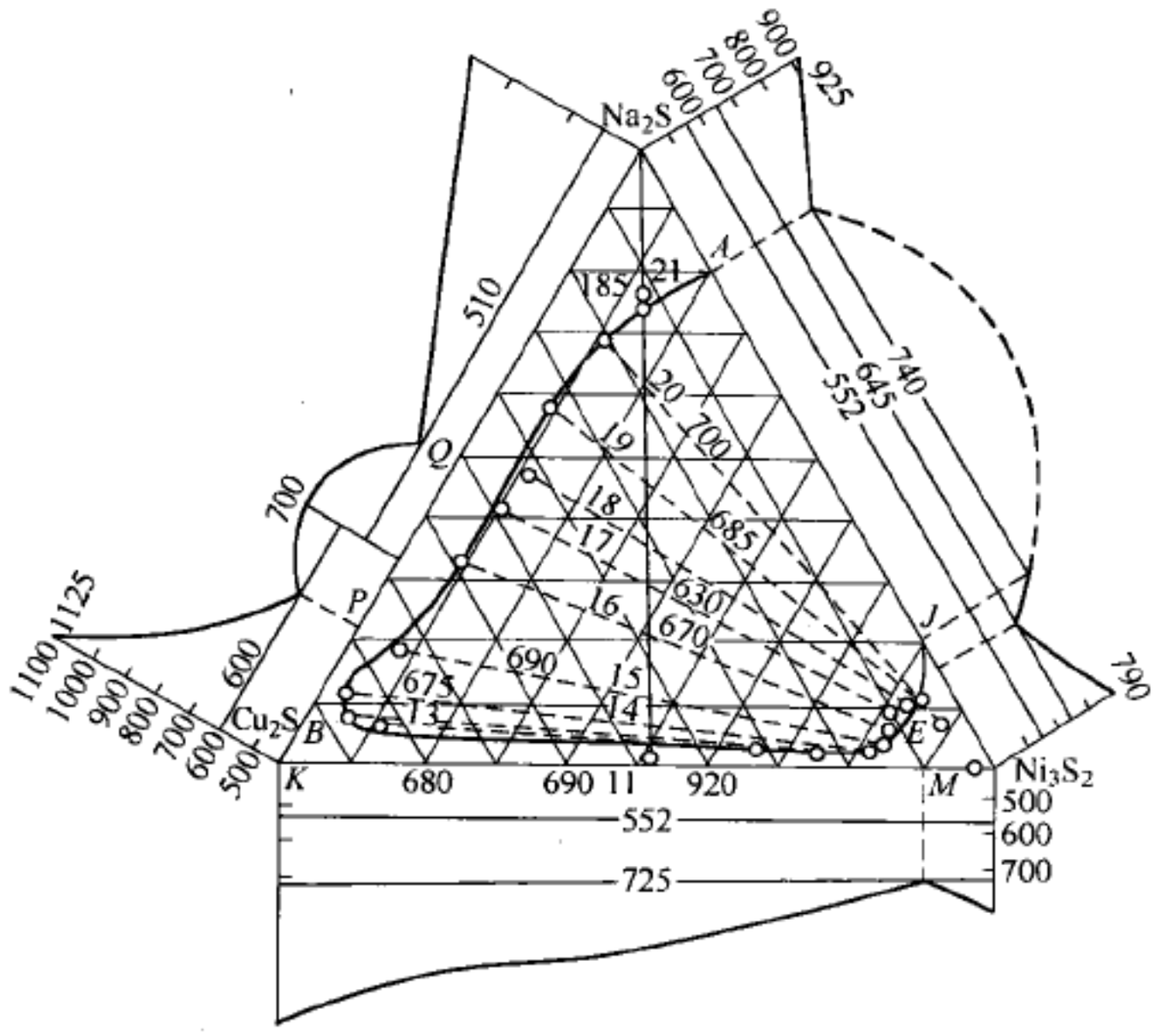


图 33-3 $Ni_3S_2 - Cu_2S - Na_2S$ 三元系状态图

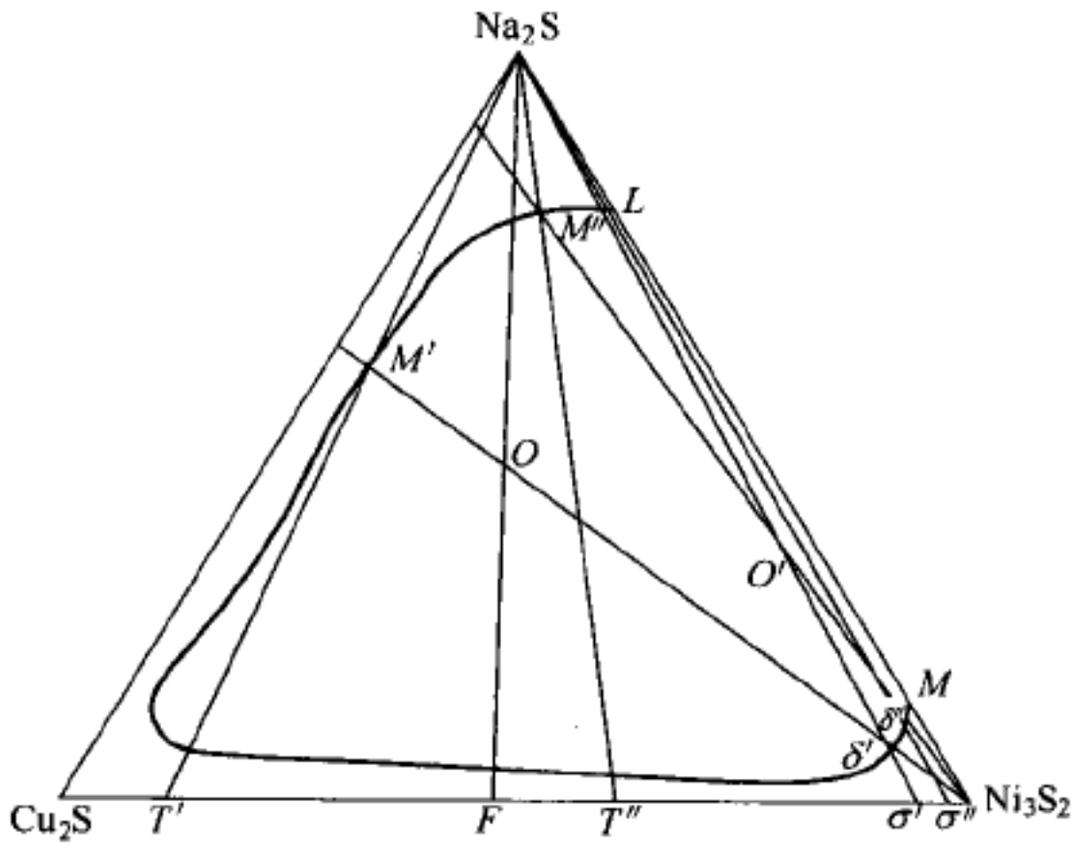


图 33-4 在 $Ni_3S_2 - Cu_2S - Na_2S$ 三元图上顶层及底层成分

但对于某些特殊物料,此法仍有使用价值。如中国某炼铜厂有一种物料,含0.1%铂族金属及金和比铂族金属高5~10倍的银、硒,50%以上以硫化铜状态存在的铜,以及约10%以NiO状态存在的镍和可造渣的氧化物等。用浸出法或以铜作捕集剂的熔炼法处理都不理想,而分层熔炼则不失为一个简单、有效的方法。在熔炼过程中,脉石可造渣除去;NiO还原硫化为Ni_3S_2并作为铂族金属的有效捕集剂,从而可在少量的Ni_3S_2中富集回收铂族金属;Cu_2S进入顶层并富集回收银、硒等。物料补加10%的Ni_3S_2,配入Na_2SO_4和焦炭,在900~1000℃条件下熔炼,熔体放出后分层,冷却后剥离。富集了铂族金属的底层可直接返回熔炼一批新料,每返回一次,铂族金属品位可提高约1倍,直至符合下一步提取铂族金属精矿的品位要求后再分离出来单独处理。两相也可从高温炉中分别放出,不必等冷却后再剥离,从而简化了操作过程,改善了劳动条件。

按冷却后直接分层表33-1中操作(1)和底层返回熔炼一批新料后再分层表33-1中操作(2)两种方式,得出两层的金属成分和分布结果见表33-1。

表33-1 分层熔炼时各有价金属的分配和富集情况

操 作	成分及分配	Ni	Cu	Se	Ag	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru
操作(1)	底层成分	64.6	10.7	0.61	0.08	799	4210	1858	204	26.4	30	467
	顶层成分	2.0	46.4	1.66	0.32	188	6.7	9.4	0.6	<2	0.6	2.1
	底层分配/%	85.9	4.8	6.3	5.1	49.5	99.3	97.7	98.7	96.7	92.1	98.1
操作(2)	底层成分	65.2	9.8	0.48	0.08	1263	9495	4219	371	569	92.5	862
	顶层成分	2.1	45.2	1.86	0.28	186	4.1	15.8	<0.5	<2	0.1	0.9
	底层分配/%	84.6	4.0	4.9	5.4	56.3	99.8	98.2	99.3	98.3	99.1	99.5

注:金和铂族金属的成分单位为g/t,银及其他元素为%。

从表33-1所列数据可知:

(1) 底层对6个铂族金属的富集都非常可靠。富集倍数则取决于Ni_3S_2相的产率。铂族金属在底层中的分配率高于98%,在顶层铂族金属中的分配率则都低于2%。在两层中的分配系数(操作(2)的品位比)高的可达:Pt>2000,Pd>260,Rh>740,Ir>280,Os>900,Ru>950。

(2) 高于94%的Cu、Se、Ag富集在Cu_2S顶层中,它们在底层中的含量和分配率都很小。此分配规律十分有利于获得高品位的铂族金属精矿,并减少了Se、Ag对铂族金属精炼过程的干扰。

33.2.2 挥发(气化)

羰基法是镍的气化冶金方法,它是基于L. 蒙德和C. 兰格尔在1889年的发现:镍与CO交互作用可以生成挥发性$Ni(CO)_4$,而与镍伴生的铜则很难生成羰基化物;铁、钴虽能与CO作用,但根据其生成条件及挥发性质的差异,可实现选择性分离;铂族金属中仅金属Ru、Rh可在高压羰化的条件下生成羰基化物,其他都只能以特殊化合物形态,在特定条件下制备羰基化物,见表33-2。

表 33-2　铂族金属羰基化物和制备方法

金　属	羰基化物	制备方法	特　点
Ru	$Ru(CO)_5$ $Ru_3(CO)_{12}$	Ru + CO,5 MPa; $Ru(C_5H_7O_2) + H_2 + CO$,约 150℃,2 MPa	无色液体,熔点 -22℃ 橙色晶体,熔点 154℃
Rh	$Rh_2(CO)_8$ $Rh_6(CO)_{16}$	Rh + CO,220℃; $RhCl_3 \cdot 3H_2O + CO$,150℃	黄色晶体,熔点 76℃ 黑色鳞片,分解 220℃
Os	$Os(CO)_5$ $Os_3(CO)_{12}$	$OsI_3 + CO$,150 ~ 300℃,Cu、Ag,2 ~ 3 MPa; $OsO_4 + CO$,150℃,Cu、甲醇,1 MPa	无色液体,熔点 -15℃ 黄色晶体,熔点 224℃
Ir	$Ir(CO)_8$ $Ir_4(CO)_{12}$	$IrCl_3 + CO$,200℃,Cu; $IrCl_3 \cdot 3H_2O + CO$,200℃,甲醇,0.5 MPa	黄绿色晶体,升华 150℃ 黄色晶体,升华 210℃
Pt	$[Pt(CO)_2]_x$	$K_2PtBr_4 + CO + HBr$,80℃	深樱桃色,无定形

羰基法工业化生产出现于 20 世纪初,1902 年蒙德公司在威尔士建成了第一座羰基法镍精炼厂(曾被称为“蒙德法”)。1929 年国际镍公司与蒙德公司合并后,一直将羰基法用于克莱达奇精炼厂从含镍物料中提取镍,产出镍丸或镍粉。由于铂族金属仅金属钌、铑可与 CO 作用生成羰基化物,其他铂族金属只能以卤化物和氧化物(如 OsO_4)的形式与 CO 发生反应,且合成和分解温度都与镍羰基化物相差很远,故当物料中含有大量镍时,可用羰基化法处理,使镍气化而将铂族金属留在羰基化残渣中,得到富集。

如国际镍公司(Inco)1973 年投产的新铜崖精炼厂,就是以镍铜合金、镍锍电解残极、汤普森精炼厂镍锍电解阳极泥热滤脱硫渣及其他含镍中间物料经过氧气顶吹、水碎获得的合金(含 Ni 65% ~ 67%、Cu 15% ~ 20%、Fe 2% ~ 3%,粒径约 10 mm)为原料,在 180℃、p_{CO} = 6.86 MPa 条件下进行羰化处理,产出高纯度镍粉、镍丸、包覆粉等系列产品,镍的冶炼回收率为 95%;并将以铜为主、富集了贵金属的羰基化残渣送去加压酸浸(硫酸介质,$p_{O_2} \approx$ 500 kPa,低于 150℃),酸浸液沉淀钴后电积铜,铂族金属进一步富集在加压酸浸残渣中,再予以回收,其工艺流程见图 33-5。

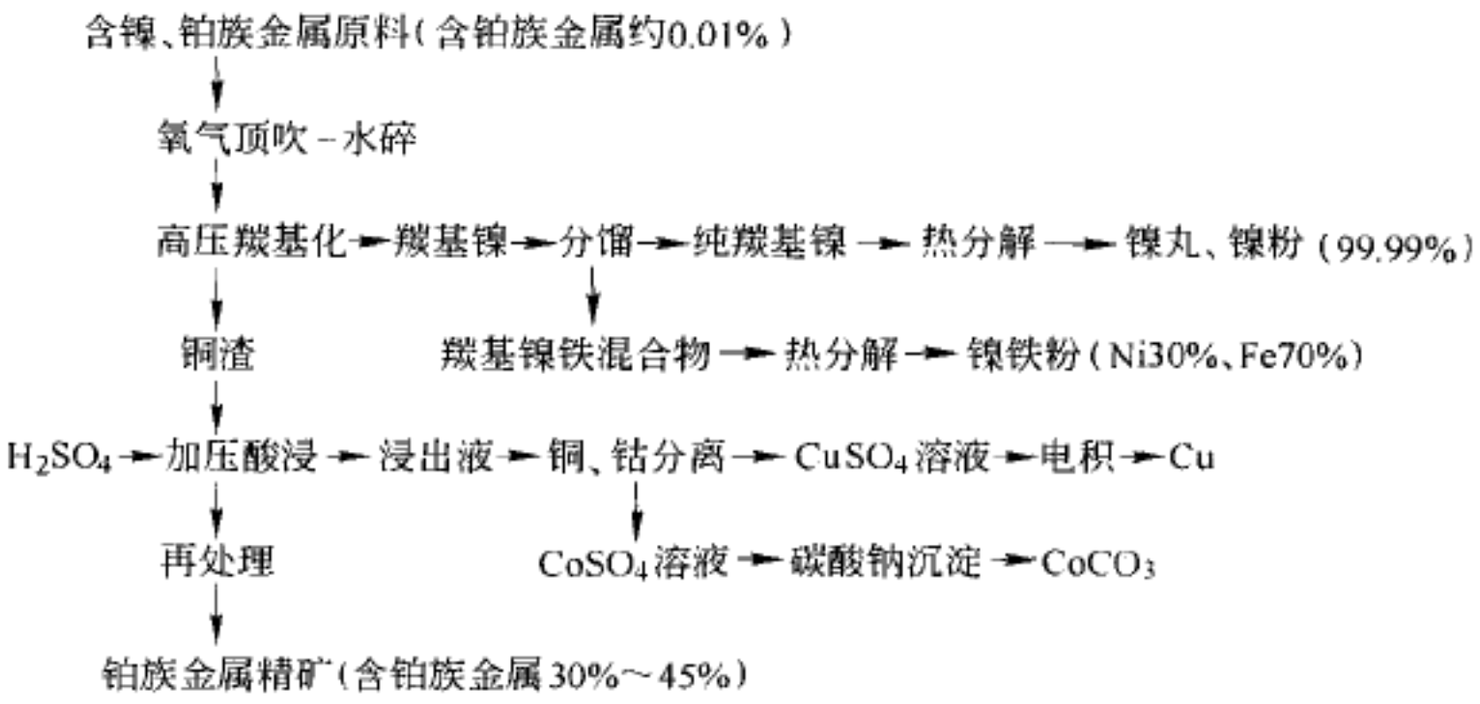


图 33-5　国际镍公司(Inco)羰基法提取镍及富集铂族金属工艺流程

1960 年中国试制羰基镍粉成功并用于小规模生产;20 世纪 80 年代采用中压羰基法工艺,在西南金属制品厂建成生产能力为 500 t/a 的生产线。

我国曾进行过羰基法处理含铂族金属试料的试验,如用金川磨浮铜镍合金、含贵金属阳极泥等配制了不同粒度(-0.8 mm ~ +2.0 mm)和成分(Ni 56.6% ~ 62%, Cu 19.5% ~

31.9%,铂族金属合计 23.3 ~2465 g/t)的试料,在 $p_{CO}\approx10$ MPa,150 ~170℃条件下羰基化 48 h,镍的羰基化率达 96.3% ~98.8%。羰化原料和羰化渣中的贵金属含量见表 33-3。

表 33-3 物料羰化前后贵金属成分的变化 (g/t)

编号	羰化前原料成分								羰化渣成分							
	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru	Au	Ag
1	1220	693	108	136	78	230	376	1100	5176	2512	329	318	200	586	1110	3300
2	1360	765	109	137	80	248	391	1500	5136	2815	332	420	207	750	1250	4200
3	140	59	4.9	13.8	5.7	14.3	49	140	431	235	14.5	41.4	24.5	73.0	140	590
4	140	61	6.9	17.2	8.7	23.7	53	240	566	297	25.7	50.6	31.3	86.4	170	760
5	9.8	7.7	0.9	2.4	1.0	1.5	—	—	26.3	15.1	1.4	3.6	4.8	14.6	—	—

镍铁羰基配合物直接热分解得到镍铁粉,其中的贵金属含量分析结果见表 33-4。

表 33-4 镍铁羰基配合物直接热分解所得镍铁粉贵金属含量分析结果 (g/t)

成 分	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru	Au	Ag
样品 1	<1.0	<0.2	<1.0	1.5	1.13	0.89	<1.0	<20
样品 2	<1.0	<0.2	<1.0	1.5	0.82	0.94	<1.0	<20

由表 33-4 可知,Pt、Pd、Rh、Au、Ag 品位皆低于分析灵敏度下限,Ir、Os、Ru 品位分别为 1.5 g/t、1.13 g/t、0.94 g/t,说明贵金属在羰基镍粉中基本上没有损失,而几乎全部富集在羰基化残渣中,品位提高约 3 ~4 倍。羰基化残渣以铜为主(大于 80%),当金和铂族金属合计品位大于 0.025% 时,贵金属价值已超过贱金属,处理时应选用有利于贵金属富集提取的工艺,如加压硫酸浸出 - 电积工艺。

1994 年和 1995 年,俄罗斯圣彼得堡曾对金川高锍磨浮产出的一次合金进行过高压羰基化合成的小型和扩大试验。由于原料中含有一定量的铜、硫($w(Cu_2S)$ <4%),有利于铂族金属保留在羰基化残渣中,原料及合成残渣成分见表 33-5。即在羰基化过程中,当保证镍的羰基化率为 94% ~96% 时,钌羰基化率为 10% ~30%(锇未测定),Pt、Pd、Ir、Au、Ag 几乎全部保留在固态残渣中。

表 33-5 原料及合成残渣中贵金属成分 (%)

项 目	质量分数										
	Ni	Cu	Fe	S	Au	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Ag
小试原料	57.9	21.6	6.4	9.8	7.0×10^{-4}	2.60×10^{-3}	1.40×10^{-3}	2.9×10^{-4}	2.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	1×10^{-2}
小试残渣	9.0	69.0	约 6.0	19.0	1.74×10^{-3}	6.48×10^{-3}	3.49×10^{-3}	7.2×10^{-4}	4.7×10^{-4}	4×10^{-5}	2.49×10^{-2}
扩试原料	62.5	14.1	10.3	5.8	2.08×10^{-3}	4.71×10^{-3}	3.64×10^{-3}	5.3×10^{-4}	5.5×10^{-4}	3.5×10^{-4}	5.91×10^{-3}
扩试残渣	7.7	51.1	9.2	17.0	6.81×10^{-3}	1.9×10^{-2}	1.302×10^{-2}	1.77×10^{-3}	2.18×10^{-3}	1.30×10^{-3}	2.03×10^{-2}

对高压羰基化合成时进行的铂族金属行为考察说明,当羰基化条件为压力 25 MPa、温度 200℃、每次合成原料 10 ~20 g 时,物相分析表明,一次合金基本由铜镍合金体、硫化镍

(Ni_3S_2)及硫化铜(Cu_2S)三相组成,Pt、Pd 均富集在铜镍合金中,其在硫化物相中没有发现。羰基化实验结果确定:Pt、Pd、Ir(及 Au、Ag)不发生羰基化反应,几乎全部保留在固体残渣中,大部分铜以硫化铜形式存在于合金残渣中,在含铜的合金中富集了 Pt、Pd,其含量可达 30% ~40%(质量分数);Ru、Os 虽然在金属状态极易被羰基化,但当存在于铂钯合金中时(在合金中含量不大于 1.1%),因活度低而不易被羰基化,仅有极少量以金属钌、锇单独存在的相可能会导致损失,故也将大部分保留在残渣中;金属铑虽可以羰基化,但因可与新生成的 Cu_2S 反应生成 RhS_2,而绝大部分保留在羰基化残渣中。

以上事实说明:对于以镍为主的镍合金,当采用高压羰基化法制取镍粉时,可以将铂族金属全部富集在羰基化残渣中,经适当处理后即可获得铂族金属精矿。

33.3　磨矿、浮选分离

20 世纪 40 年代发展起来的高锍磨矿、浮选法是一种从高镍锍中有效分离铜、镍的工艺。由于其成本低、效率高,已成为最重要的铜、镍分离方法之一。

高镍锍主要由 Cu_2S 与 Ni_3S_2 组成,Cu – Cu_2S – Ni_3S_2 – Ni 体系相图(见图 33-6)表明,当高锍在缓慢冷却时,开始形成 Cu_2S 晶体(921℃),随之析出铜镍合金(700℃),后来在 575℃下析出 Ni_3S_2,直至剩余的液相(镍、铜和硫的三元共晶,凝固点为 575℃)完全转化成 Cu_2S、镍铜合金和 Ni_3S_2。在共晶点,固态 Cu_2S 中镍的溶解度小于 0.5%,铜在固态硫化镍(β 型)中的溶解度约 6%;当温度降至 520℃时,β 型硫化镍转变为 β'型,可进一步析出其中的 Cu_2S 和金属相,此时铜在 β'型硫化镍基体中的溶解度降约 2.5%;当再进一步降至 371℃时,β'型硫化镍中铜质量分数小于 0.5%。因此,铜、镍有效分离的关键在于缓冷(使物料能充分结晶析出并生成较大颗粒)和控制高锍含铁量。金属相的产出量则由高锍的含硫量决定,锍中的贵金属,特别是铂族金属主要富集在金属相中。高锍缓慢冷却后,经破碎、细磨,再用浮选和磁选的方法可分别获得铜、镍硫化物精矿及镍铜合金,或只获得铜、镍硫化物(含镍铜合金)精矿。

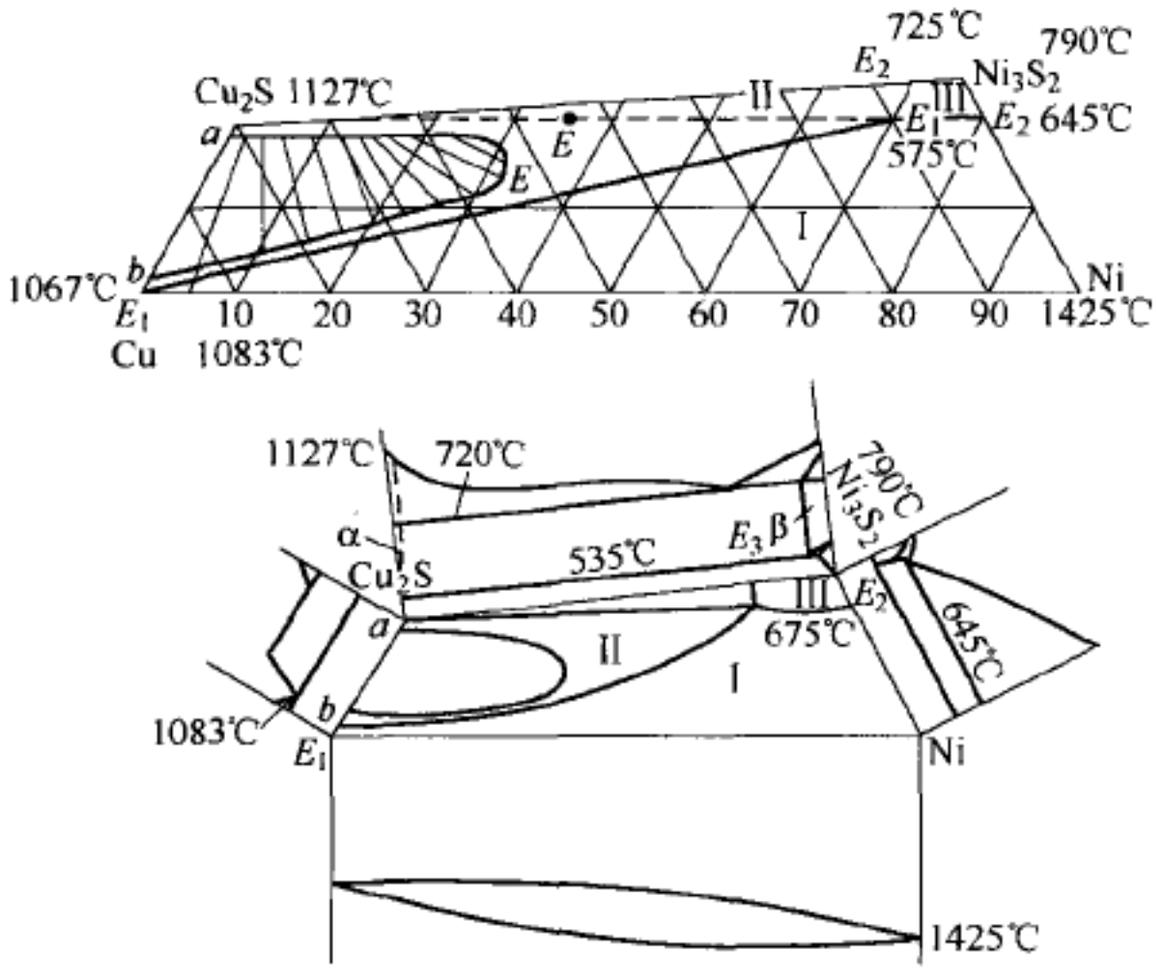


图 33-6　Cu – Cu_2S – Ni_3S_2 – Ni 体系相图

例如,国际镍公司铜崖冶炼厂高锍含硫约22%,980℃左右时浇成质量约25 t(顶部尺寸为3660 mm×2440 mm,底部尺寸为1220 mm×2380 mm,高610 mm)的铸块,在缓冷坑中缓冷3天,温度降至480℃后移去保温盖再冷1天至温度为200℃;锤碎、破碎、磨细至-200目(小于74 μm)者占99%,用磁选机先选出片状的镍铜合金后,非磁性部分返回球磨机;加入石灰,将进入浮选机的矿浆pH值调至12,浮选分离所得的硫化镍精矿(含镍约73%、铜0.6%,几乎不含贵金属)中含铜低的产品可一部分煅烧成氧化镍直接供应市场,一部分熔铸成硫化镍阳极送精炼厂。粗选槽产出的铜精矿再磨细至-325目(小于44 μm)者占95%,经三次精选得到的最终铜精矿(含Cu 73%、Ni 5%)送铜闪速炉熔炼成低锍,而产量约10%的磁性镍铜合金(含Ni约65%、Cu约20%)富集了高锍中约95%以上的铂族金属。其工艺流程见图33-7。金川冶炼厂磨矿、浮选产品成分及贵金属的分配见表33-6。

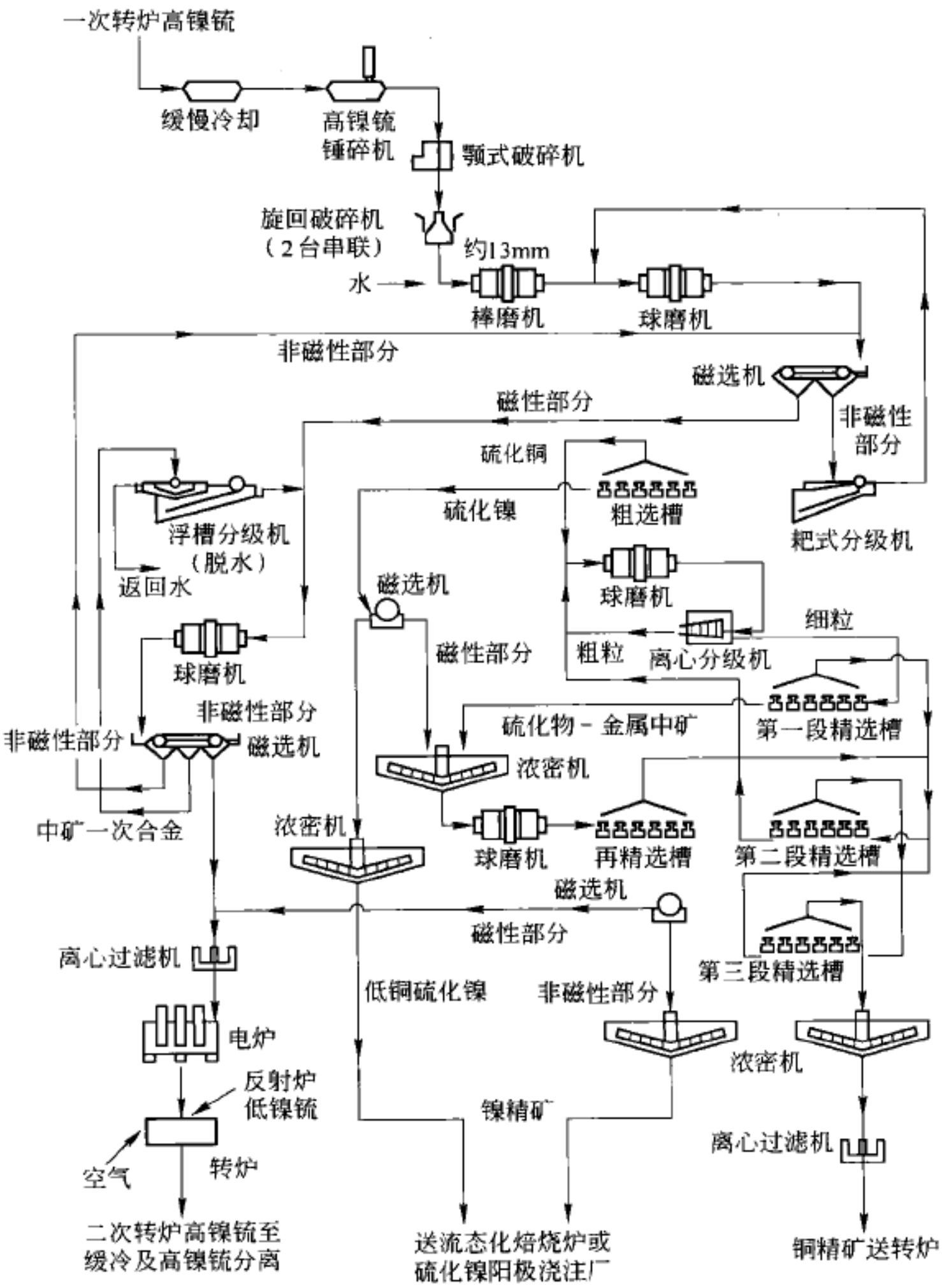


图33-7 加拿大铜崖冶炼厂磨矿、浮选分离流程

表 33-6　金川公司磨浮产品成分及贵金属的分配　（%）

产品名称	贵金属的分配			磨浮产品成分			
	Pt	Pd	Au	Ni	Cu	Fe	S
一次原镍高锍	100	100	100	46 ±	23 ±	2 ±	22 ±
一次镍精矿	30.97	33.13	38.37	63 ~ 64	3.3 ~ 3.5	4	21
一次铜精矿	1.67	1.85	3.71	3.4 ~ 3.6	69 ~ 70	3	21
一次合金	66.25	63.72	56.63	68	17	8	5
总回收率	99.89	98.90	99.71				

金川冶炼厂高镍锍磨浮的一次合金中，铂族金属品位仅为 80 ~ 100 g/t。故进行了二次硫化、磨矿、浮选，将一次合金配入含硫物料（热滤渣）并加入卧式转炉内进行熔化，一次合金经充分硫化生成二次高镍锍，然后进行吹炼，使贵金属富集于二次高镍锍的合金中。二次高镍锍经磨矿、浮选产出二次合金（产率约 10%），其工艺流程见图 33-8 和图 33-9。

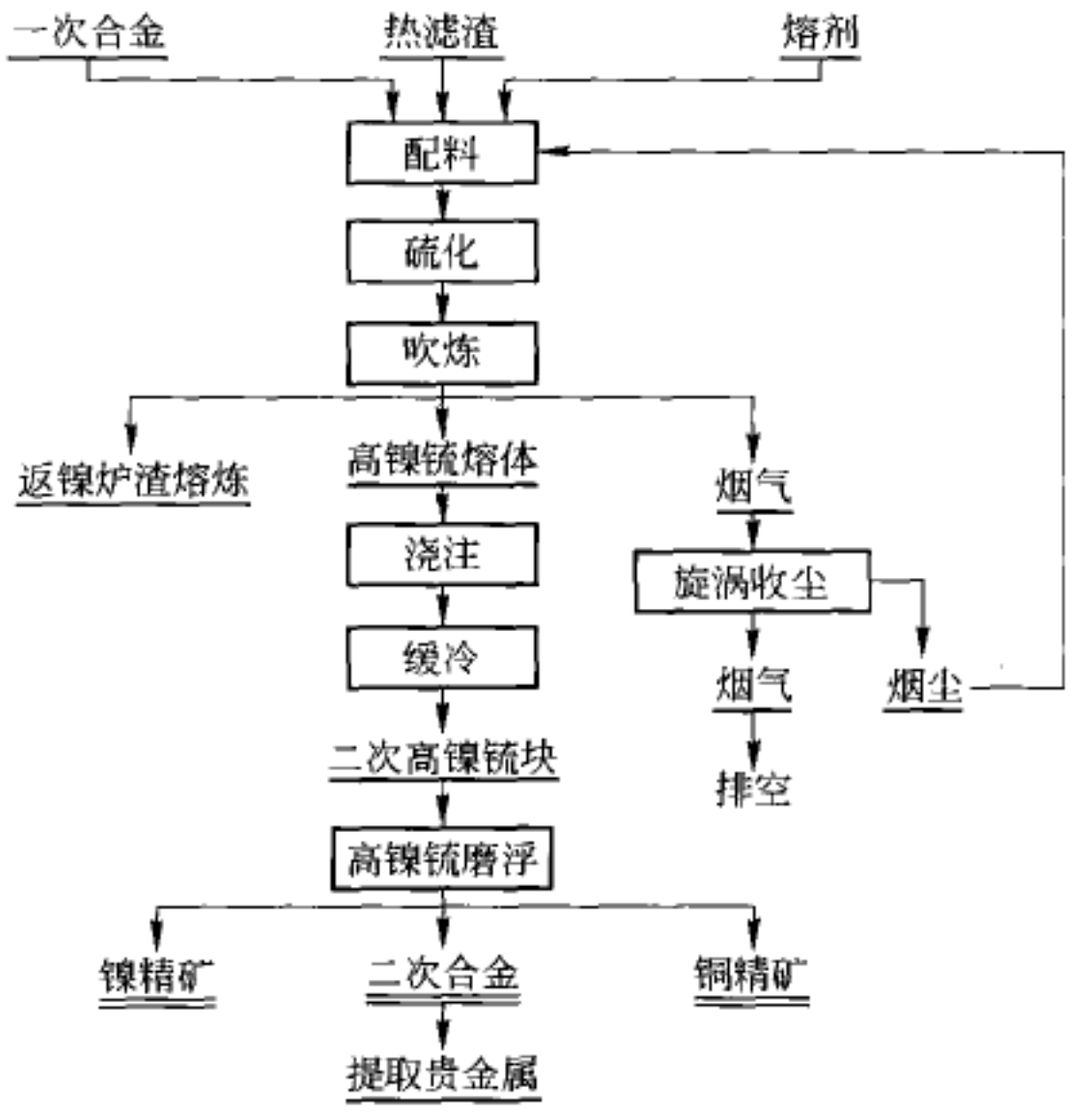


图 33-8　一次合金硫化工艺流程

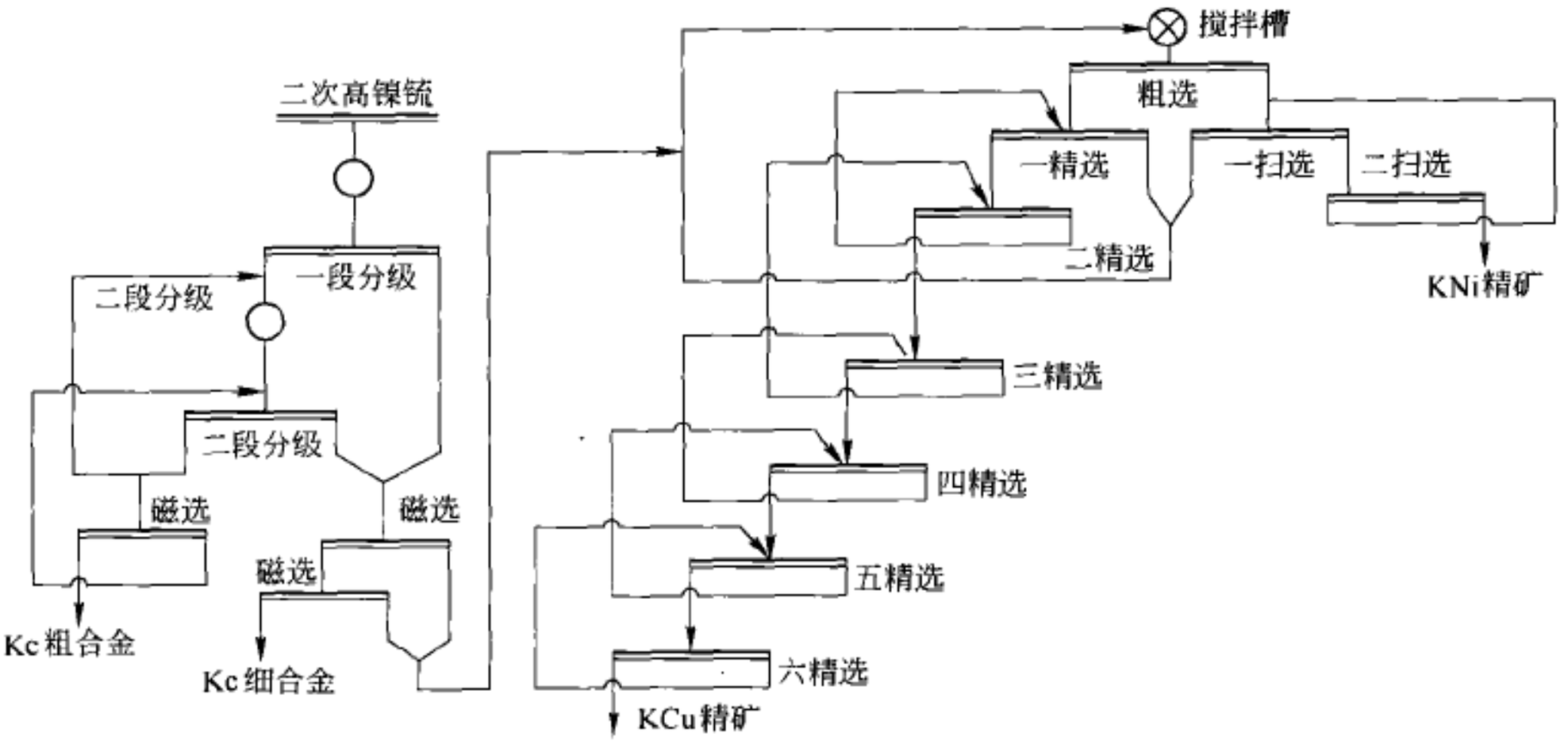


图 33-9　二次高镍锍磨矿、浮选生产工艺流程

采用此工艺,显著提高了二次合金中的贵金属品位(可达约600 g/t,即0.06%),可作为提取铂族金属的主要原料。二次高镍锍的主要矿物成分有:三方硫镍矿(62% ~72%),辉铜矿(16% ~27%),斑铜矿,合金(5% ~16%),金属铜(0.06% ~0.2%),银(0.01% ~0.1%),铜、铁、镍、铂互化物和镍、铱、锇互化物。仍以三方硫镍矿为例,辉铜矿和镍基合金镶嵌其中;合金为自形晶,常常包裹以铂为主的铜、铁、镍、铂互化物和以铱、锇为主的镍、铱、锇互化物。

33.4 湿法分离

高镍锍湿法提取已经工业化的方法有常压酸性浸出、控制电位氯化浸出、加压浸出和焙烧-浸出等,主要目的是使铂族金属与铁硫化物和大部分铜、镍硫化物分离,获得含铂族金属较高的精矿或富集物。

33.4.1 常压酸性浸出

盐酸、硫酸、硝酸能与多种金属、金属氧化物及某些金属硫化物作用,生成可溶性的氯化物、硫酸盐或硝酸盐而进入溶液,贵金属因为不溶解而富集于浸出残渣中。

33.4.1.1 铜镍高锍常压选择性酸浸

可采用盐酸或硫酸选择性浸出贱金属的方法进一步富集贵金属,如以金属硫化物的盐酸浸出为例,可用下列反应通式表示:$MeS + 2H^+ = H_2S + Me^{2+}$。按此反应式计算出的常见硫化物反应平衡 pH 值,见表33-7。

表33-7 硫化物的反应平衡pH值(标准状态下)

MeS	FeS	CoS	NiS	Ni_3S_2	ZnS	CdS	$CuFeS_2$	CuS	Cu_2S
pH值	1.74	0.832	0.448	-0.474	-1.586	-2.62	-3.8	-7.09	-8.04

其中,平衡 pH 值较高的 FeS、Ni_3S_2 及 CoS 可用简单酸浸法(即不加氧化剂)浸出,而 pH 值较负的 Cu_2S、CuS、$CuFeS_2$ 则难以被单一酸浸出。因此,可用盐酸浸出,使镍、钴、铁和铜分离,铂族金属则富集在浸出渣(铜渣)中。

加拿大鹰桥镍公司在挪威的克里斯蒂安桑精炼厂,铜镍高锍磨细至 -325 目(小于 44 μm)者占98%,在70℃条件下用含镍质量浓度 25 g/L、HCl 275 g/L(相当于约 7 mol/L)的溶液机械搅拌浸出 12 h,镍浸出率为98%。铜98%留在浸出渣中,贵金属中除部分银以配离子 $AgCl_n^{1-n}$ 进入溶液外,皆富集在铜渣中。浸出渣率约为30%,贵金属品位可提高约3倍,约达 60 g/t。加拿大鹰桥镍公司精炼厂用氯气选择性浸出镍,使贵金属全部富集在铜渣中。

中国阜康冶炼厂用硫酸常压浸出高镍锍,生产工艺流程见图33-10。高镍锍成分为:Ni 31.98%、Cu 48.5%、S 16.04%、Co 0.105%、Fe 0.33%,Pt 1.79 g/t、Pd 1.81 g/t、Os 0.037 g/t、Ir 0.023 g/t、Ru 0.04 g/t、Rh 0.016 g/t(铂族金属品位合计 3.716 g/t),Au 4.1 g/t、Ag 240 g/t。球磨机两段串联磨矿,磨至粒度为 -0.045 mm 者含量大于95%,在6台 ϕ2500 mm × 3000 mm 串联的浸出槽中鼓入空气进行常压浸出,获得 Cu、Fe 质量浓度小于 0.01 g/L 的硫酸镍钴溶液,送到镍电解车间提镍。常压浸出终点为溶液中的硫酸几乎全部耗尽,终点 pH = 5.5 ~ 6.3,从下列金属氢氧化物沉淀时平衡 pH 值可知:当 Ni^{2+}、Fe^{2+}、

Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Co^{3+}浓度分别为 1.1×10^{-6} mol/L 时，金属氢氧化物沉淀时对应的平衡 pH 值为 7.1，6.35，5.1，4.37，1.53，-0.2；10.1，9.35，8.1，7.37，3.53，1.8。

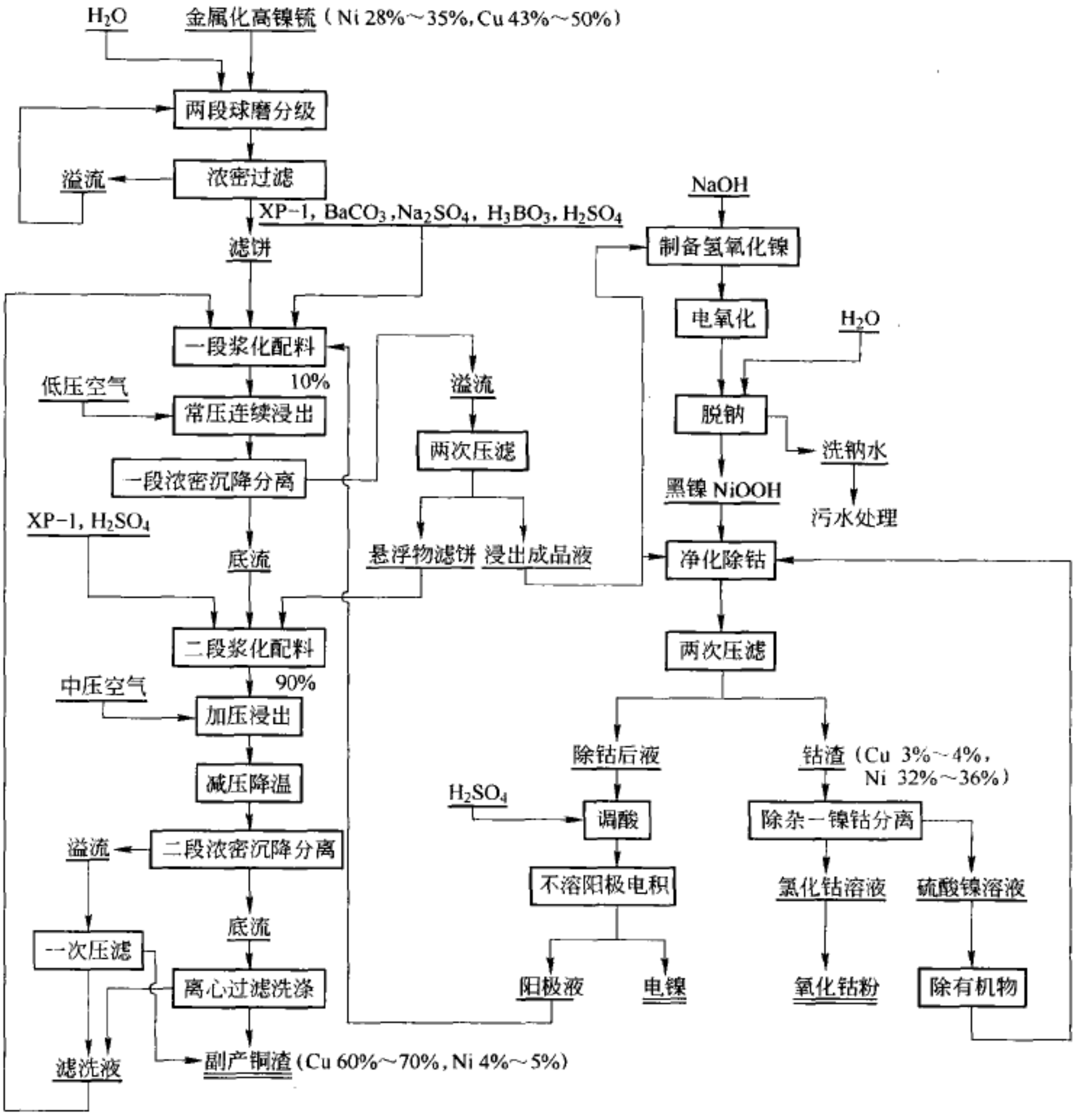


图 33-10　阜康冶炼厂高镍（铜）锍精炼工艺原则流程

溶液中的 Cu、Fe（Fe^{3+}）几乎全部水解沉淀进入浸出渣，贵金属也因为不溶解而全部留在浸出残渣中。浸出渣再经加压浸出，所得的最终浸出渣成分为：Cu 60%～70%、Ni 4%～5%、S 20%～22%，作为提取铜和贵金属的原料。1993 年 12 月投产后，该厂根据生产中发现的问题不断改进，如将间断配料、浸出改为连续浸出，使工艺更加稳定，浸出效果良好，浸出液含铜、铁质量浓度均低于 0.005 g/L，镍、铜的直收率显著提高。

芬兰奥托昆普公司哈贾伐尔塔镍精炼厂最先（1960 年）采用硫酸常压浸出法，并推广到南非、津巴布韦、巴西等国的镍精炼厂。哈贾伐尔塔镍精炼厂金属化高镍锍粒度为 0.5～3.0 mm，成分为：Ni 60%～65%、Cu 22%～25%、S 6%～7%、Fe 约 0.5%，Co 0.7%～1.0%。其中，金属相占 66%、Ni_3S_2 占 18%、Cu_2S 占 15%。采用三段常压及一段加压逆流浸出，Ni、Co 浸出率分别达 98% 及 97%。最终残留含少量铂族金属的铜渣，送鹰桥公司精

炼厂附带回收。

33.4.1.2 铜镍合金常压选择性酸浸

高镍锍及磨浮产出的铜镍合金也可用盐酸选择性浸出。如鹰桥公司曾在大型试验厂中采用高浓度盐酸(280 g/L)三段浸出磨细的高锍,可使98.7%的Ni转入溶液,98%的Cu留于浸出渣中,渣含Ni 1.8%、Cu 76.5%、S 19.6%,并富集回收全部贵金属。金川冶炼厂从磨矿、浮选产出的铜镍合金中提取铂族金属时,采用盐酸选择性浸出镍,试料成分为:Ni 63.56%、Cu 17.29%、Fe 7.8%、Co 0.8%、S 6.59%、Se 0.015%,Pt 182 g/t、Pd 66 g/t、Rh 6.8 g/t、Ir 约12 g/t、Os 9.77 g/t、Ru 19.05 g/t(铂族金属合计约290),Au 78.0 g/t;大于0.07 mm粒级的占65.59%。用4种溶剂在80℃、液固比为6的条件下对比浸出16 h。试验数据表明,以6 mol/L HCl浸出效果最好,见图33-11,且镍浸出率随HCl浓度(浸出过程中溶液的酸度变化以虚线表示)、浸出温度的增加而升高,见图33-12和图33-13。

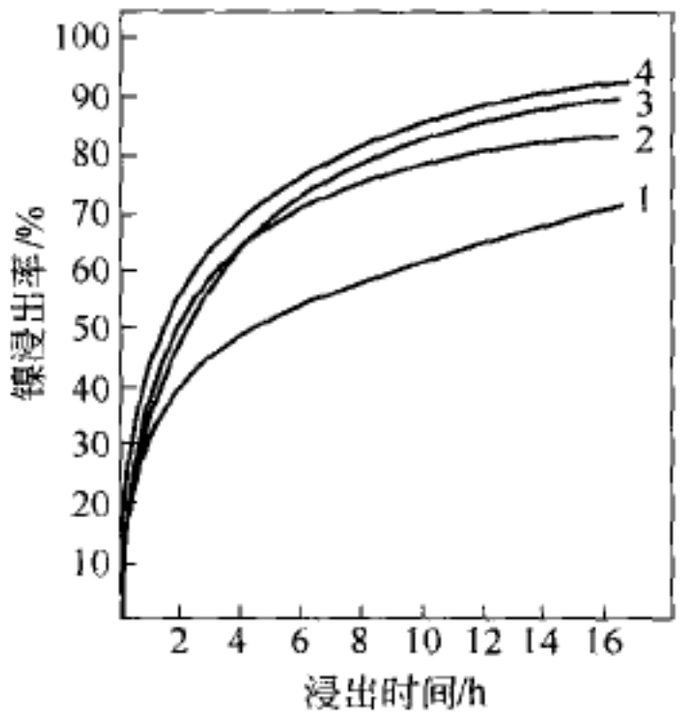


图33-11 不同溶剂的镍浸出率

1—3 mol/L H_2SO_4;

2—3 mol/L HCl+1.5 mol/L H_2SO_4;

3—5 mol/L HCl+0.5 mol/L H_2SO_4;

4—6 mol/L HCl

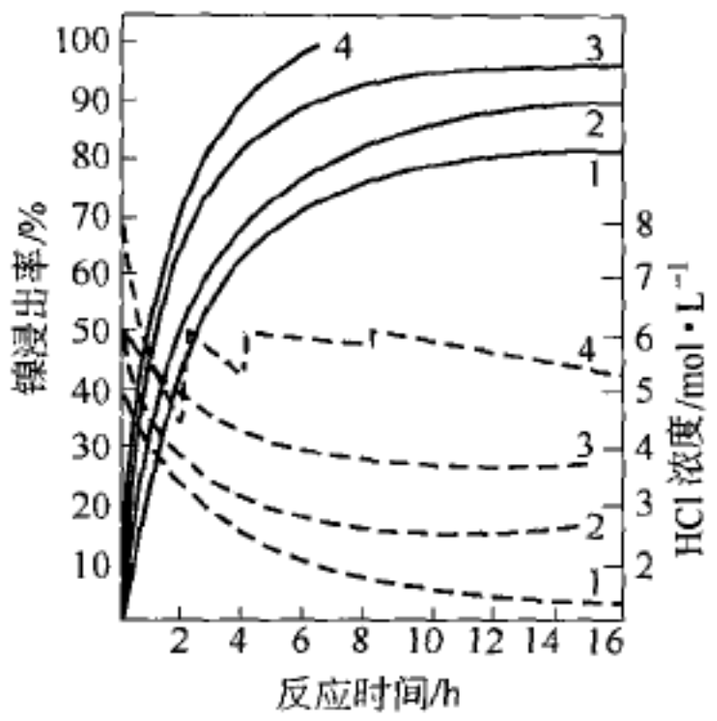


图33-12 镍浸出率与HCl浓度的关系

1—起始5 mol/L HCl浸出;

2—起始6 mol/L HCl浸出;

3—维持5 mol/L HCl浸出;

4—维持6 mol/L HCl浸出

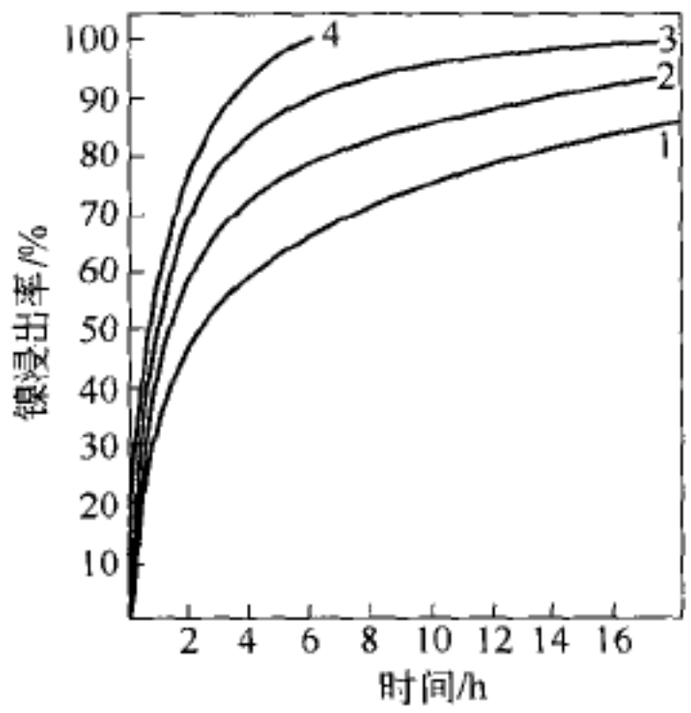


图33-13 镍浸出率与浸出温度的关系

1—70℃,起始6 mol/L HCl浸出;2—80℃,起始6 mol/L HCl浸出;3—93℃,起始6 mol/L HCl浸出;4—93℃,维持6 mol/L HCl浸出

虽然在浸出过程中,当一直保持HCl酸度为6 mol/L时浸出率最高,但操作麻烦且浸出液体积膨胀约1倍,不宜直接返回镍电解系统。故选用二段HCl浸出,即第一段起始HCl酸度为6 mol/L、浸出温度为80℃、液固比为6,搅拌转速为780 r/min,浸出2 h、4 h、7 h、10 h、13 h时镍浸出率分别为:56%、72%、83%、90%、92%,一段浸出渣成分为:Cu 53.5%、Ni 23.8%、S 17.6%;第二段起始HCl酸度为8 mol/L、浸出温度为96℃、液固比为6,搅拌浸出10 h,所得二段浸出渣成分为:Ni 0.51%、Cu 76%、S 21.98%。因为贵金属在一般条件下都不溶于HCl,所以损

失很少，特别是在体系中存在 H_2S、Ni、Cu、Cu_2S 等贵金属的沉淀剂或还原剂时损失则更少，这可从表 33-8 中所列结果得到证实。

表 33-8　不同浸出条件下贵金属在浸出液中的损失情况

试验条件(液固比为 6，时间 16 h)		浸出液中的质量浓度/mg·L^{-1}					
介质及酸度	温度/℃	Pt	Pd	Rh	Os	Ru	Au
起始 6 mol/L HCl	80	0.2	0.06	<0.2	<0.1	<0.1	—
起始 6 mol/L HCl	93	约 0.2	0.3	—	<0.1	<0.02	<0.3
起始 6 mol/L HCl，通 Cl_2 2 h	80	<0.04	0.6	—	<0.1	<0.01	<0.3
起始 3 mol/L HCl + 1.5 mol/L H_2SO_4	80	—	<0.2	<0.2	<0.1	—	—
起始 5 mol/L HCl + 0.5 mol/L H_2SO_4	90	—	0.05	<0.2	<0.1	<0.1	<0.3
二段 8 mol/L HCl，浸出 10 h	96	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.1	—

33.4.2　控制电位氯化浸出

氯化浸出是指在水溶液介质中进行的湿法氯化过程，即通过氯化使原料中的有价金属以氯化物形态溶出的过程。依介质种类和作业方式的不同，可以分为 4 种不同类型：盐酸浸出、氯气浸出、氯盐浸出和电氯化浸出。由于盐酸浸出已在前面介绍，而电氯化浸出将在电解部分一道讨论，因此本节只介绍氯气浸出和氯盐浸出。在一定条件下，控制通入水溶液中的氯气量，即用控制溶液氧化电位的方法，可以使贱金属溶解而贵金属留在浸出渣中，实现贵、贱金属分离；也可以让贵、贱金属一道溶解。通常，前者称为控制电位选择性氯化法，后者称为水溶液氯化法。另外，也可以采用在酸性溶液中用加入氯酸盐、次氯酸盐等高价氯盐以产生新生态氯的方法来进行浸出。

氯气是一种强氧化剂，在水溶液中能使多种金属转化为可溶性氯化物而进入溶液。Cl_2 是典型的非极性共价键分子，熔点 -100℃、沸点 -34℃，在常压下将其冷却至 -34℃ 或在 30℃ 时加压至 871 kPa 均可液化。液氯的密度为 1.4685 g/cm^3，可用管道输送、槽车运输或贮存于钢瓶，减压即可转化为气态。每升液氯可气化为 463L 气态氯，呈黄绿色，比空气重，氯气在水中的溶解度见表 33-9。

表 33-9　氯气在水中的溶解度

温度/℃	25	30	40	50	60	70	80	90	100
溶解度/%	0.626	0.559	0.449	0.385	0.323	0.273	0.218	0.125	约 0

氯气在 10% NaCl 及 3.5 mol/L HCl 溶液中的溶解度则更小，25℃ 时分别为 0.038% 和 0.078%。在水溶液中，Cl_2-H_2O 体系是一个复杂体系，已有系统研究，其中与氯化浸出关系密切的是 Cl_2 及其衍生的 Cl^-、HClO 和 ClO^-，其 298 K 时的 φ - pH 平衡关系见图 33-14。

图 33-13 中ⓐ、ⓑ线之间表示水的稳定存在区域；ⓑ线之上，水分解析出氢；ⓐ线之下，水分解析出氧(25℃，气体分压为 100 kPa)。

ⓐ线：$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$　　$\varphi = \varphi^{\ominus}_{H_2/H^+} - 0.0591\ pH$

ⓑ线：$2H_2O - 4e \longrightarrow O_2\uparrow + 4H^+$　　$\varphi = \varphi^{\ominus} - 0.0591\ pH\ (\varphi^{\ominus} = 1.23\ V)$

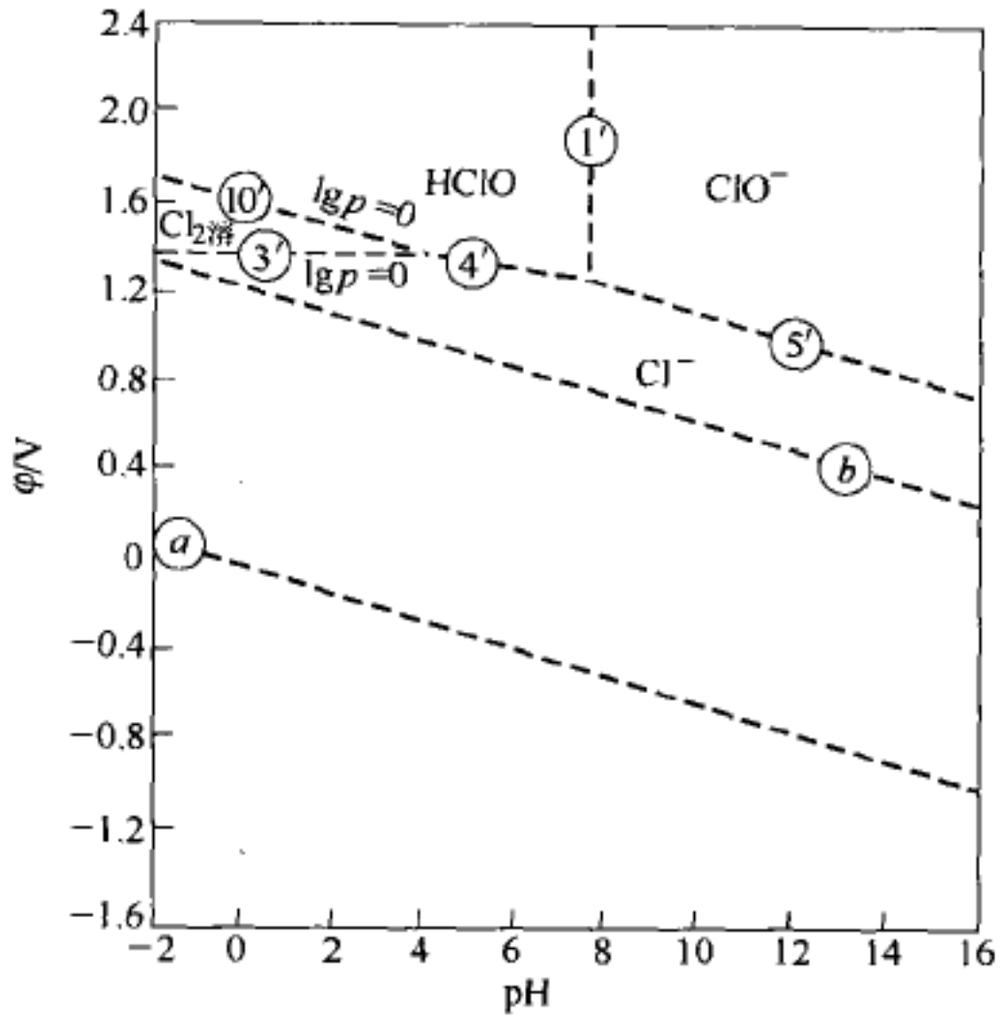


图 33-14 $Cl_2 - H_2O$ 体系的 φ - pH 图(298 K)

图中各条加“′”的线所代表的是下列反应式及电位与 pH 值的关系,即当溶液中所有参加反应物质的活度取 1(如是气体则分压为 100 kPa),元素、氢离子的生成等压位皆为 0 时,简化所得的电极电位方程式。

①′:$HClO \rightleftharpoons ClO^- + H^+$, $\lg([ClO^-]/[HClO]) = -7.49 + pH$, $pH = 7.49$

③′:$Cl_{2溶} + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$, $\varphi = \varphi^\ominus - 0.0295pH$ ($\varphi^\ominus = 1.36$ V), $\varphi' = 1.36 - 0.0295\ \lg Cl_{2溶}$

④′:$HClO + H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$, $\varphi = \varphi^\ominus - 0.0295pH - 0.0295\ \lg([Cl^-]/[HClO])$ ($\varphi^\ominus = 1.494$ V), $\varphi' = 1.494 - 0.0295pH$

⑤′:$ClO^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2Cl^- + H_2O$, $\varphi = \varphi^\ominus - 0.0591pH - 0.0295\ \lg([Cl^-]/[ClO^-])$ ($\varphi^\ominus = 1.715$ V), $\varphi' = 1.715 - 0.0591pH$

⑩′:$2HClO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl_{2溶} + 2H_2O$, $\varphi = \varphi^\ominus - 0.0591pH - 0.0295\lg([Cl_{2溶}]/[HClO])$ ($\varphi^\ominus = 1.594$ V), $\varphi' = 1.594 - 0.0591pH - 0.0295\ \lg Cl_{2溶}$

有关金属转化为阳离子的标准电极电位值,见表 33-10。

表 33-10 有关金属转化为阳离子的标准电极电位值 (V)

Fe^{2+}/Fe	Co^{2+}/Co	Ni^{2+}/Ni	Cu^{2+}/Cu^+	Cu^+/Cu	Ru/Ru^{3+}	Ag^+/Ag	Rh^{3+}/Rh	Pd^{2+}/Pd	Ir^{3+}/Ir	Pt^{4+}/Pt	Au^{3+}/Au	Au^+/Au
-0.44	-0.28	-0.23	0.337	0.53	0.49	0.799	0.80	0.987	1.15	1.2	1.5	1.68

溶液中的实际氧化还原电位还和体系温度有关,并随 Me^{n+} 浓度的变化而变化,其计算式为:$\varphi = \varphi^\ominus + (0.0591/n)\lg[Me^{n+}]$;呈可变价态时,计算式为:$\varphi = \varphi^\ominus + (0.0591/n)\lg([Me^{(n+1)+}]/[Me^{n+}])$。

综合上述可以看出,金属在氯化浸出中的反应将分为两大类:

(1) 负电性金属(Fe、Ni、Co 等)或其硫化物(FeS、Ni_3S_2 等)可被盐酸直接溶解,生成氯

化物，反应通式为：$Me + 2HCl = MeCl_2 + H_2\uparrow$，$MeS + 2HCl = MeCl_2 + H_2S\uparrow$。

（2）正电性金属（Cu、Ag、铂族金属、Au）不能被盐酸直接浸出，只在有氧化剂（如 Cl_2 等）存在时才能被氧化浸出，其中贵金属生成氯配阴离子。以 Pt 为例，则反应式为：$Pt + 2HCl + 2Cl_2 = H_2PtCl_6$；硫化物则在生成氯化物的同时产出元素硫，反应通式为：$MeS + Cl_2 = MeCl_2 + S^0\downarrow$。

溶液的氧化能力（可用溶液的电位表示）与氯气浓度、溶液温度、酸度等多种因素有关。当体系中存在大量贱金属时，因为贱金属将及时消耗通入的氯气而优先进入溶液，可使溶液保持较低电位；并可采用控制氯气供给量的方法使溶液维持在指定电位，从而实现只让易于氯化的贱金属优先氯化浸出，并与保留在浸出渣中的贵金属相分离的目标。Cu、Ni 氯化时，氯化率与溶液电位和时间的关系见图 33-15。

金川冶炼厂用盐酸选择性浸出来处理铜镍合金，浸出镍后的铜渣成分为：Cu 72.3%、Ni 9.6%、Fe 0.5%、S 7.9%，Pt 622 g/t、Pd 330 g/t、Au 177 g/t、Rh 40.8 g/t、Ir 4.5 g/t、Os 44 g/t、Ru 148 g/t（铂族金属合计品位为 1189 g/t）。以此铜渣作为选择性氯化浸出的原料，在 3 mol/L HCl 溶液中通入氯气，其电位变化如图 33-15 所示。图 33-16 上标示的溶液电位在通入氯气后迅速上升，至 120 mV 时，因大部分镍溶解消耗氯而使上升速度减缓；至 350 mV 左右时，由于大量存在的铜溶解消耗更多的氯，使曲线变得平缓；但当铜、镍都大量溶解以后，继续通氯则电位迅速上升，此时贵金属也将溶解，这可由图 33-17 说明。

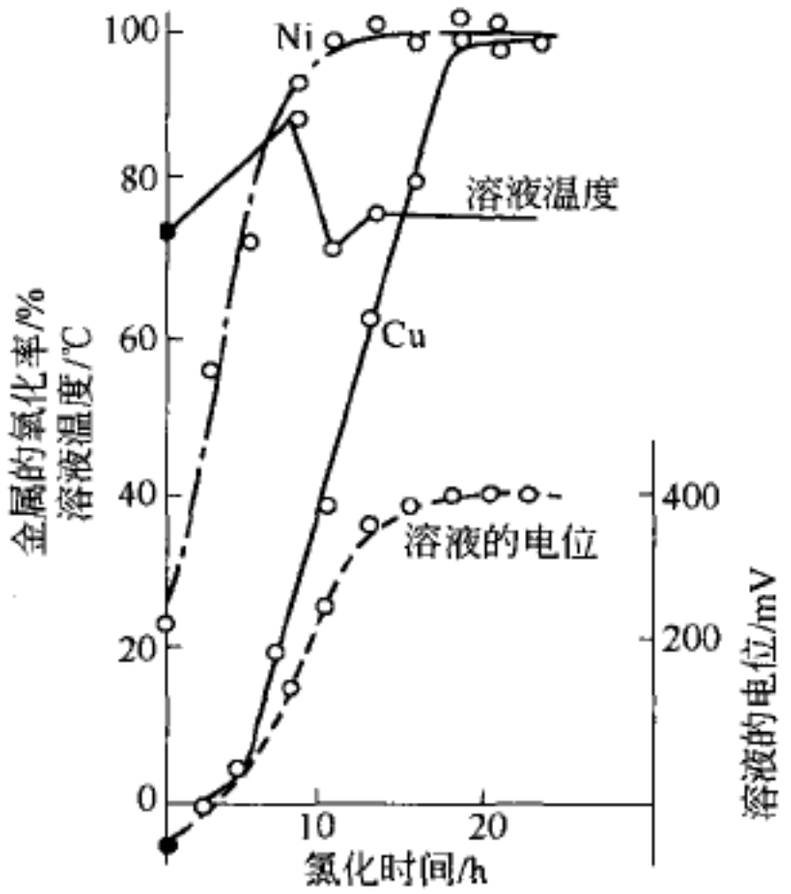


图 33-15　选择氯化时氯化率与溶液电位和时间的关系

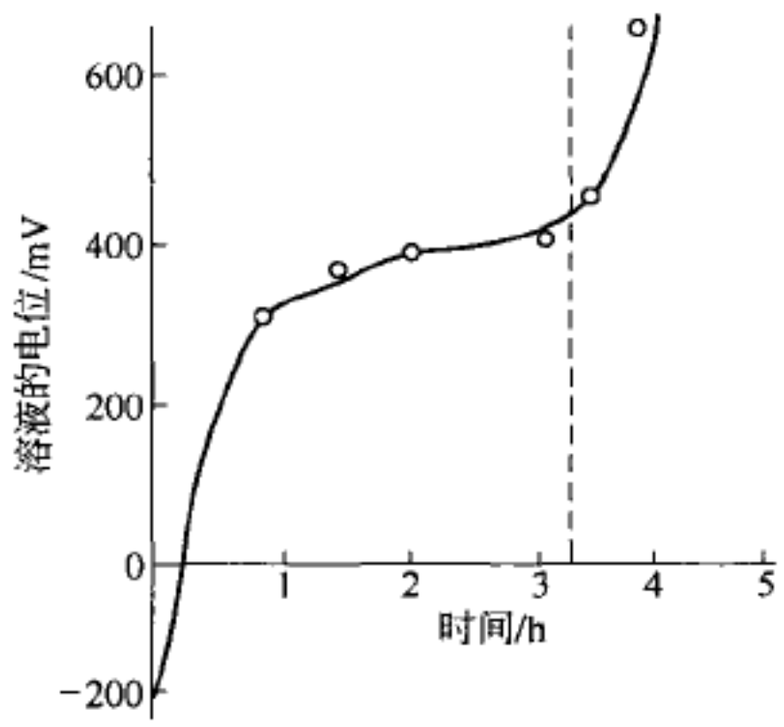


图 33-16　铜渣氯化浸出时的电位变化

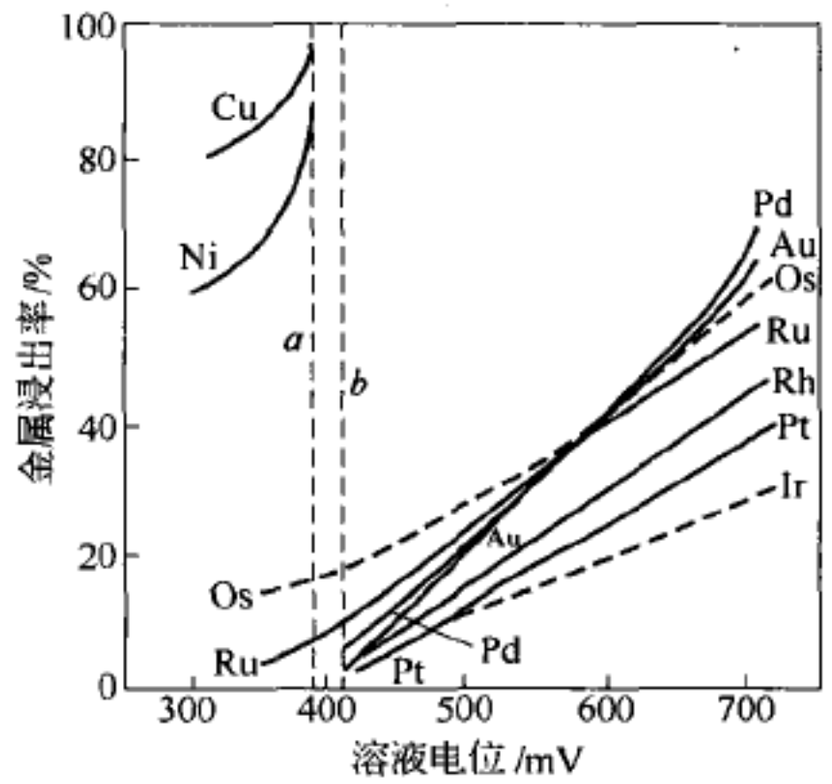


图 33-17　金属浸出率与溶液电位的关系

对铜渣而言，控制电位为（400 ± 10）mV（即图上 a、b 两线之间的区间）时，铜、镍浸出率高于 98%；铂、钯、金、铑（溶解率为 3%）、铱（溶解率为 5%）基本不溶；但锇、钌有一定溶解，溶解率分别为 20% 及 10%。

金川冶炼厂是在内衬橡胶的 4 格室卧式反应釜中连续进行氯气浸出。合金物料和稀盐

酸连续送入第一反应室，矿浆溢过隔墙流经2、3反应室，最后从第4反应室排出。每个反应室都单独搅拌，插入氯气管、温度套管和Pt－甘汞电极电位传感器，分别控制各反应室的电位，各室电位范围依次为350～370 mV、370～390 mV、390～400 mV、400～410 mV。操作温度不高于80℃，处理能力约为10 kg/(h·m^3)，氯气利用充分，排出尾气中氯气的质量浓度为1 mg/m^3。氯化渣的主要成分为元素硫，渣率小于10%，铂族金属在渣中富集10倍以上。各反应室的金属氯化浸出率见表33-11。

表33-11 金属氯化浸出率

反应室序号	矿浆液固比	浸出率/%		
		Ni	Cu	Fe
1	15	53.4	61.1	26.5
2	26	80.9	84.1	70.4
3	33	90.3	94.1	80.6
4	40	94.2	98.5	90.3

实际生产过程考查说明，在氯气选择性浸出过程中，贵金属回收率高于99.5%。

金川冶炼厂高锍磨、浮产出的硫化镍精矿，也曾采用选择性氯化法浸出，条件为：温度102℃，pH=1.0，时间1 h，通氯气，以铜离子为催化剂，可使精矿中高于99.5%的Ni及高于98%的Cu进入溶液，97%的硫以元素硫的形式留在浸出渣中，对残渣进行二次硫化以富集回收铂族金属。在氯气浸出过程中，铜离子的催化作用显著，主要是促进了Cl_2的吸收，增加了Ni_3S_2的浸出速度(见表33-12)，其基本反应为：

$$2Cu^{+} + Cl_2 = 2Cu^{2+} + 2Cl^{-}$$

$$Ni_3S_2 + 2Cu^{2+} = 2NiS + Ni^{2+} + 2Cu^{+}$$

$$4NiS + Cu^{2+} = Ni_3S_4 + Ni^{2+} + Cu^{+}$$

$$Ni_3S_4 + 6Cu^{2+} = 3Ni^{2+} + 4S^{0} + 6Cu^{+}$$

表33-12 铜离子质量浓度对氯气浸出效果的影响

$\rho(Cu^{2+})$/g·L^{-1}	浸出率/%					Cl_2吸收率/%
	Ni	Cu	Co	Fe	S	
0	44.9	1.0	34.4	48.0	1.4	35.7
5	99.3	98.2	83.4	75.0	2.4	99.1
10	99.7	99.2	92.2	76.4	2.5	99.3
15	99.8	99.8	96.7	70.7	2.3	99.3

俄罗斯诺里尔斯克对该厂的磨浮镍精矿曾采用焙烧—还原熔炼—粗镍阳极电解工艺，所得的镍阳极泥(含铂族金属约0.5%)经造锍熔炼产出铜镍锍并磨细后，用Cu^{2+}质量浓度为5 g/L、HCl浓度为20 g/L的溶液，在约100℃条件下用Pt－AgCl电极对测量，并控制溶液氧化电位约等于525 mV，通氯气浸出，则Ni、Cu浸出率高于98%，Fe浸出率高于70%，贵金属在浸出液中损失率低于0.1%，锍及氯化渣(脱硫后铂族金属品位为30%～45%的精矿)的典型成分见表33-13。

表 33-13　锍及氯化渣典型成分　（%）

成分	Cu	Ni	Fe	S	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	PGMs
锍	53.5	7.2	4.0	20.5	0.21	0.44	0.49	0.2	约 0.1	0.13	1.57
氯化渣	3.5	3.6	0.3	85	0.8	2.0	2.1	0.9	0.3	0.5	6.6

挪威鹰桥精炼厂 1975 年开始用氯气浸出镍高锍，并在 1985—1987 年完成重点改造和扩建。主要原料为加拿大转炉镍高锍，典型成分为：Ni 40%～45%，Cu 25%～30%，S 20%～22%，Fe 2%～3%，Co 1.0%～1.5%。第一段，控制加入镍高锍和氯气的比例，在常压沸点（约 110℃）使镍优先溶解，此时的铜仅起吸收氯的媒介作用，浸出液含 Ni 200 g/L、Cu 50～70 g/L；第二段，往混合物中加入一些新的镍高锍使溶液中的铜以硫化铜形式沉淀，过滤得富液，含 Ni 230 g/L、Cu 0.2 g/L，滤饼含 Ni 15%、Cu 50%。1986 年后，为了减少滤渣中的镍含量，将混合物温度提高到 140～145℃（在加压釜中），使物料中 NiS 与 Cu^+ 的交互反应加速到足以从溶液中除去铜（但在氧化还原电位和溶解的铜超出规定范围时，需新加入少量的镍高锍进行自动调节）。当溶液中的铜降至 0.5 g/L 以下时，浸出渣含镍 7%（6%～8%）、Cu 56%，这相当于提取了全部镍的 90%，铂族金属全部富集在浸出渣中。此工艺实质上也就是控制电位选择性氯化。

33.4.3　加压浸出

加压浸出是强化浸出过程的有效手段，是一种高效的贵、贱金属分离技术。在密闭容器中，提高系统温度到浸出介质的常压沸点之上，通入高压空气或氧气，使 Ni、Fe、Co、Cu 等贱金属或其硫化物氧化为可溶的硫酸盐，而与存留在浸出渣中的贵金属分离。由于反应温度提高（一般为 120～180℃，压力为 0.3～1 MPa），加快了反应速度，使得某些在常压下难以进行的反应能够进行且反应较为彻底。铂族金属冶金中常用加压硫酸浸出法。

33.4.3.1　硫酸介质加压浸出

在硫酸介质中，通氧加压浸出镍、钴、铜及铁，而贵金属则留在浸出渣中，一些生产厂用此工艺制取了贵金属精矿。

（1）英帕拉铂矿公司三段加压浸出工艺。南非英帕拉铂矿公司斯普林精炼厂采用三段加压浸出工艺处理铜镍高锍（铂族金属约 0.125%，Ni、Cu 合计约 80%），可产出品位约 20% 的铂族金属精矿。曾有报道表明，处理高品位高锍时，浸出渣经焙烧、稀酸浸出，可获得 Pt、Au 合计品位高于 45% 的贵金属精矿。其工艺流程见图 33-18。

第一段加压浸出的作用是优先浸出镍，产出含铜低的硫酸镍溶液（$\rho(Ni)=100\sim110$ g/L、$\rho(Cu)<10$ g/L、$\rho(Fe)\approx2$ g/L）。高锍在球磨机中湿磨至 -0.04 mm 者占 60%～90%，用铜电解母液（$\rho(Cu)\approx20$ g/L、$\rho(Ni)\approx25$ g/L、$\rho(H_2SO_4)\approx90$ g/L）浆化，连续泵入一段浸出高压釜（4 格室分别搅拌的卧式圆筒釜）中。浸出温度为 130～145℃，其中通氧加压时 $p_{O_2}=98$ kPa（或空气加压时为 500 kPa），在釜内停留约 3 h。所得的浸出渣中除贵金属外，还有贱金属的低价硫化物，如 NiS、CuS、FeS 等。整个浸出过程可大致分为无氧加压、通氧加压、再无氧加压三步。实验室结果显示的浸出液中镍、铜离子浓度变化，见图 33-19。

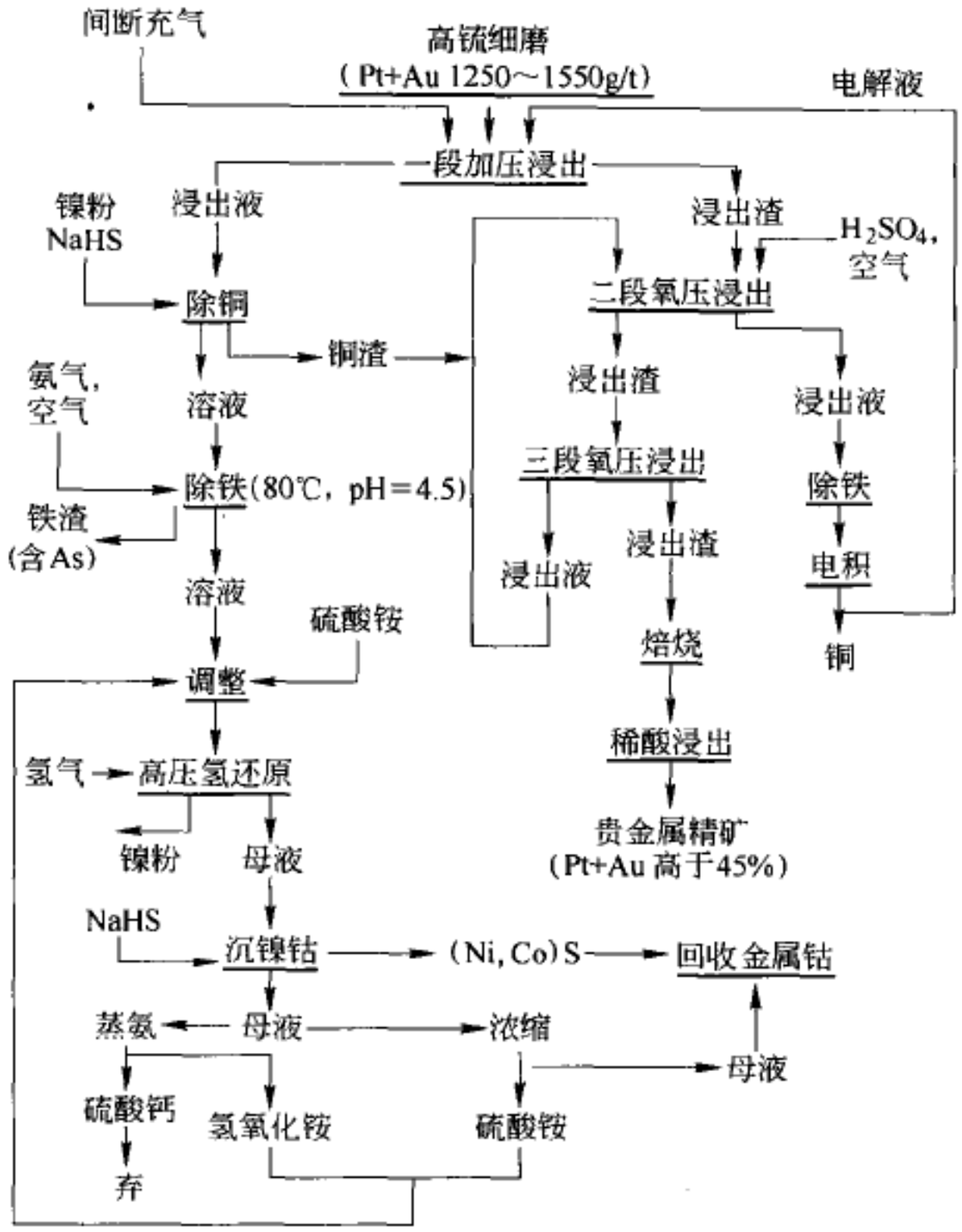


图33-18 斯普林精炼厂三段硫酸加压浸出工艺流程图

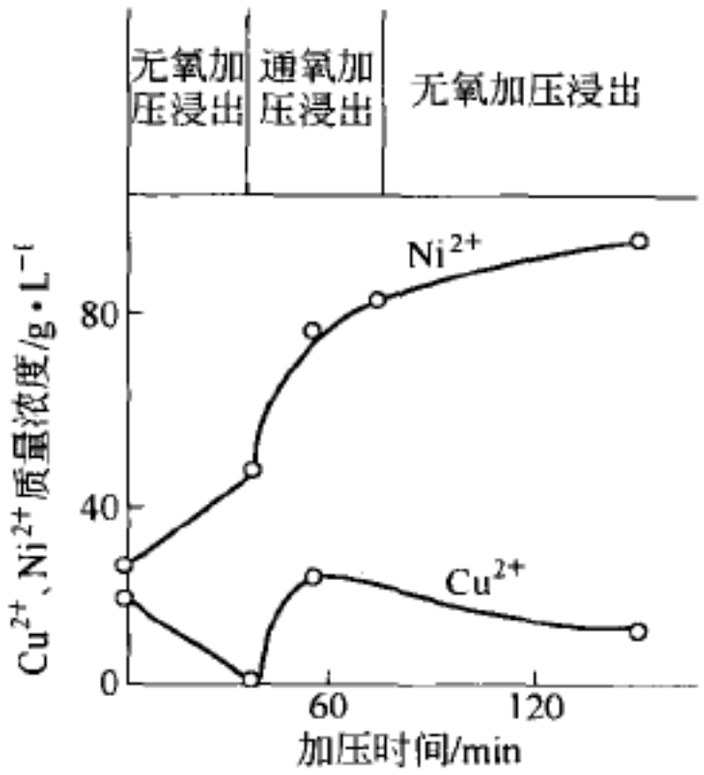


图33-19 第一段加压浸出时溶液中镍、铜离子的浓度变化

无氧加压反应:

$$Ni_3S_2 + CuSO_4 = NiSO_4 + 2NiS\downarrow + Cu^0\downarrow, NiS + CuSO_4 = NiSO_4 + CuS\downarrow$$

通氧加压反应:

$$Ni_3S_2 + H_2SO_4 + 1/2O_2 = NiSO_4 + 2NiS\downarrow + H_2O, Cu_2S + H_2SO_4 + 1/2O_2 = CuSO_4 + H_2O$$

第二段加压浸出是通过补加硫酸、通氧,进一步氧化低价硫化物及金属铜使其转化成硫酸盐进入溶液,空气压力为150~350 kPa,温度为135℃,时间约4 h。反应为:

$$CuS(或NiS) + 2O_2 = CuSO_4(或NiSO_4), Cu^0 + H_2SO_4 + 1/2O_2 = CuSO_4 + H_2O$$

过滤后浸出液含Cu 75 g/L、Ni 25 g/L、Fe 2 g/L。两段浸出合计浸出率为:Ni 99.9%、Cu 98%、Fe 93%。

第三段加压浸出的目的是尽量彻底除去残留的贱金属,提高贵金属精矿品位。浸出温度、氧分压都高于前两段浸出,以强化贱金属的浸出效果,并注意避免造成贵金属的溶解损失。

实验结果表明,经过上述三段加压浸出,贵金属富集达300倍(品位约20%),其余为原料中带来的SiO_2、高压釜内衬脱落的$PbSO_4$、残余的镍氧化物和铁氧化物等杂质。但该法对贵金属品位较低(39 g/t)的原料或含有较多难浸氧化物(如NiO、铁酸盐等)的粗镍电解阳极泥则效果不佳。实验还表明,加压浸出时,铂、钯、金、铱都不溶解;而钌、铑溶解损失则随氧分压及浸出温度升高而增大,可达:Ru 6%~10%、Rh 0.6%~4%;锇也有损失。可以采

用提高溶液酸度的方法，使反应产生元素硫以阻止铂族金属溶解。如当 H_2SO_4 质量浓度从 25 g/L 增至 100 g/L 时，浸渣中元素硫由 7.9% 提高至 18.4%，Ru、Rh 的溶解损失相应降为 4.5% 及 0.6%。

（2）吕斯腾堡铂矿公司铜镍合金加压硫酸浸出工艺。南非吕斯腾堡铂矿公司的高锍（含铂族金属约 0.15%）通过磨浮获得富集了铂族金属的磁性铜镍合金（产率为 10% ~ 15%，含铂族金属 1% ~1.5%，铂族金属回收率约为 99%）及含铂族金属较低的非磁性硫化物。硫化物采用两段加压浸出，最后获得的浸出渣与铜镍合金常压硫酸浸出渣（浸出液为硫酸镍溶液）合并，进行加压硫酸浸出（浸出液为硫酸铜溶液），浸出渣即为铂族金属精矿（含铂族金属品位高于 45%）。

（3）新疆阜康冶炼厂镍高锍加压浸出工艺。新疆阜康冶炼厂是中国目前最大的镍高锍加压浸出厂，1993 年 12 月投产后，在生产中不断改进，工艺更加成熟。由国内设计加工的高压釜直径为 2600 mm、长 9000 mm，碳钢外壳，卧式垂直搅拌，几何容积为 40 m^3，设计耐压 1.6 MPa，耐温（150 ± 10）℃。釜体用隔板分为 4 个反应室，自进料端到出料端的隔板高度依次递减 50 mm，矿浆按照从第 1 反应室向第 4 反应室的顺序自流排出。每个反应室装有钛材空气管和蒸气蛇形盘管。釜内钢板搪铅、衬两层耐温耐酸砖以防腐。其结构见图 33-20。

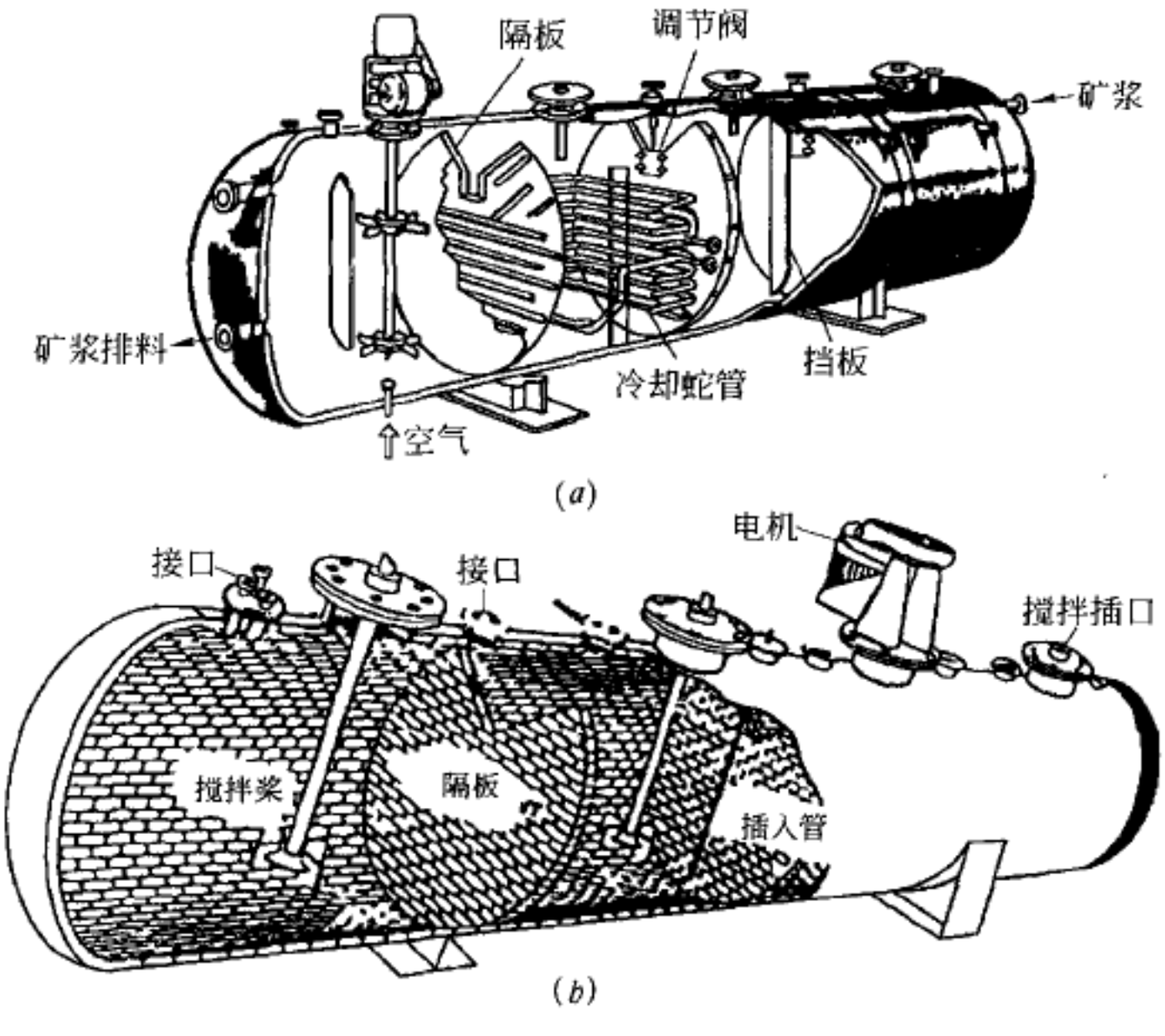


图 33-20　卧式高压浸出反应釜结构示意图

（a）结构图；（b）截面图

镍高锍加压浸出的主要技术条件为：液固比 10 ~ 11、温度 150 ~ 160℃、压力 0.8 ~ 0.85 MPa、空气量 500 m^3/t、时间 2 h、终点 pH = 1.8 ~ 2.6，镍的总浸出率 92% ~94%（含常压浸出率 25% ~ 35%）；铜渣成分为：Ni 4% ~ 5%，Co 0.06% ~ 0.08%，Cu 65% ~ 70%，Fe 1.5% ~2.7%，S 21% ~23%；铂族金属合计 4.63 g/t，Au 5.61 g/t，Ag 296 g/t。浸出过程中，Pt、Pd、Rh、Au、Ag 基本上全部保留在渣中（溶出率按溶液含量计算，分别为 1.67%，0.66%，低于 0.075%、0%、0%），Os、Ir、Ru 有部分被溶解（分别为 23.4%，27.1%，13.8%）。铜渣在

800~900℃条件下沸腾焙烧,硫酸在65~70℃条件下浸出120 min,渣率约为8%,铜浸出率高于97%,贵金属在渣中约富集15倍。

33.4.3.2 自变介质加压浸出

在强酸介质中加压浸出时,硫化物中的硫生成元素硫,它在熔化后将包裹物料、导致严重降低浸出效果。如在硫酸介质中,反应为:$MeS + H_2SO_4 + 1/2O_2 = MeSO_4 + H_2O + S^0\downarrow$。

以硫化镍电解阳极泥热滤渣(含硫67%)为试料,进行氧压浸出时,贱金属浸出率最高仅为:Cu 85%、Ni 87%、Fe 77%、S 43%;贵金属溶解损失也很小,Pt、Pd、Au溶出率皆低于0.1%。热滤渣用硫化铵脱去元素硫后(物料中硫含量降为45.2%),在相近的条件下浸出率达:Cu 95%、Fe约100%、Ni 98%。若将热滤渣浸出温度降至硫熔点以下,如在110℃、p_{O_2}=0.3 MPa的条件下,延长浸出时间也可将浸出率提高为:Cu 96%、Ni 98%、Fe 70%。

根据S-H-O系φ-pH图(见图33-21)可知,元素硫在碱性环境中易于氧化为SO_4^{2-};而Me-S-H-O(Me=Ni、Cu、Fe)系φ-pH图(见图33-22~图33-24)则指出,只有在酸性介质中,这些金属及其硫化物、氧化物才能转化为相应的硫酸盐。为解决此矛盾,提出了先加碱促使硫氧化,并在元素硫大部分除去后靠通氧加压酸浸使贱金属转化为硫酸盐的技术方案。由于在整个浸出过程中,浸出介质先后经历了碱性—中性—酸性的自然变化(见图33-24),故称之为自变介质加压浸出法。

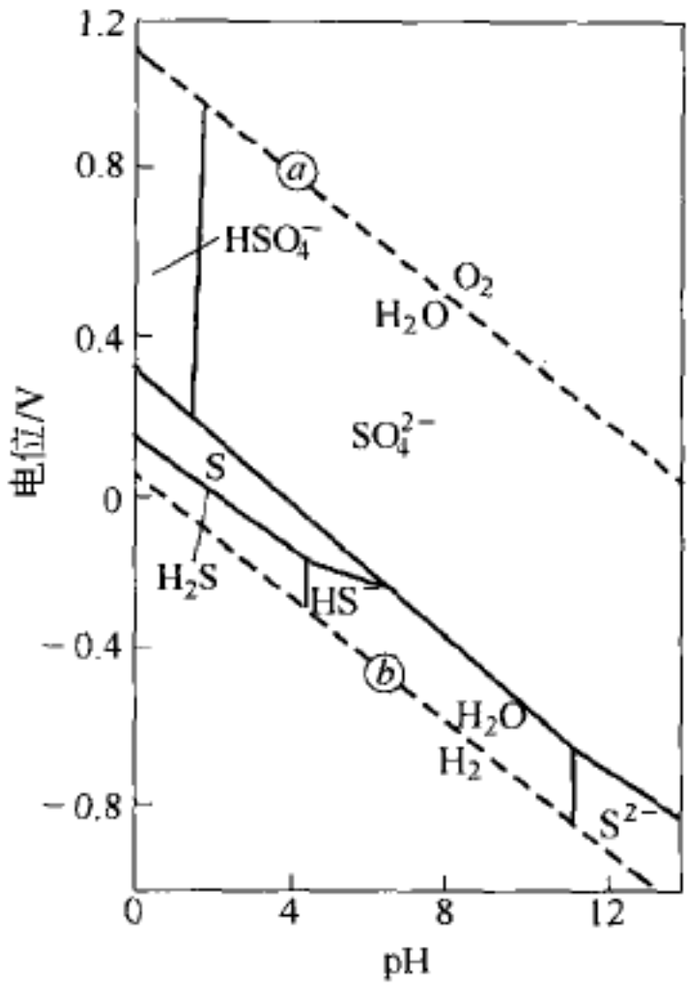


图33-21 S-H-O系φ-pH图
(110℃,p_{O_2}=1 MPa)

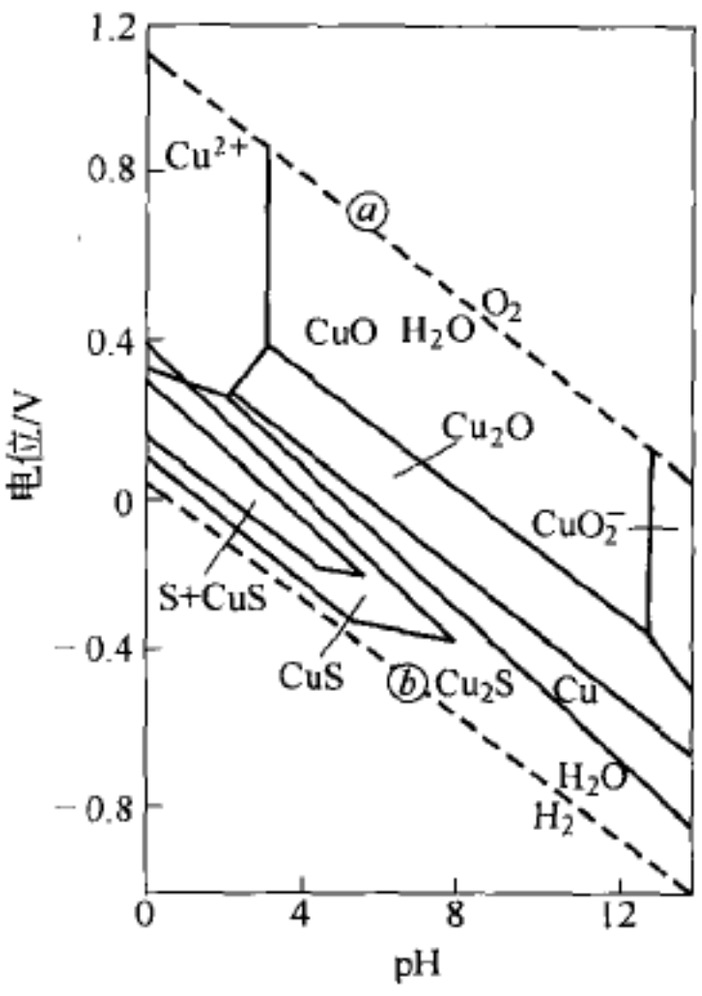


图33-22 Cu-S-H-O系φ-pH图
(110℃,p_{O_2}=1 MPa)

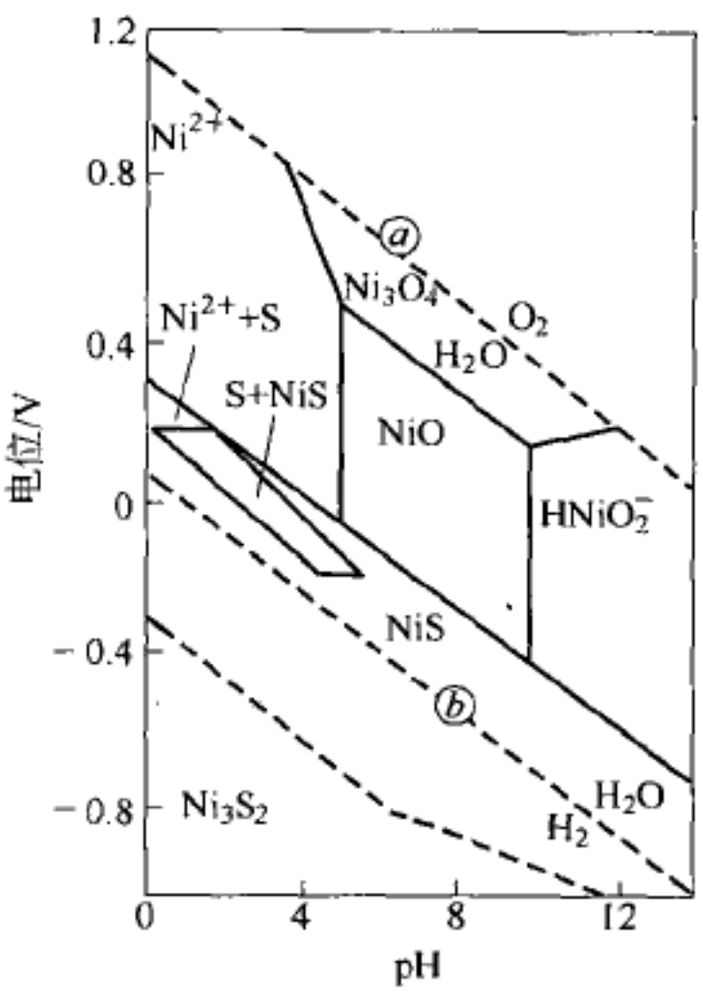


图33-23 Ni-S-H-O系φ-pH图
(110℃,p_{O_2}=1 MPa)

自变介质加压浸出法已成为中国富集贵金属的一种新工艺,在金川冶炼厂工业生产中用于处理铜镍合金经盐酸选择性浸出镍、控制电位氯化法浸出铜后所得的贵金属富集物。试验用物料成分为:Cu 3.14%、Ni 4.14%、Fe 1.49%、S 67.85%、Pt 2.7%、Pd 1.17%、Au 0.7%、Rh 0.13%、Ir 0.11%、Os 0.074%、Ru 0.24%。试料用水浆化,矿浆浓度为12.5%,加入NaOH作中和剂,控制起始的碱浓度为2.1 mol/L,浸出温度为140~150℃,p_{O_2}=0.7 MPa。溶液(即介质)酸碱度变化及硫氧化率见图33-25。

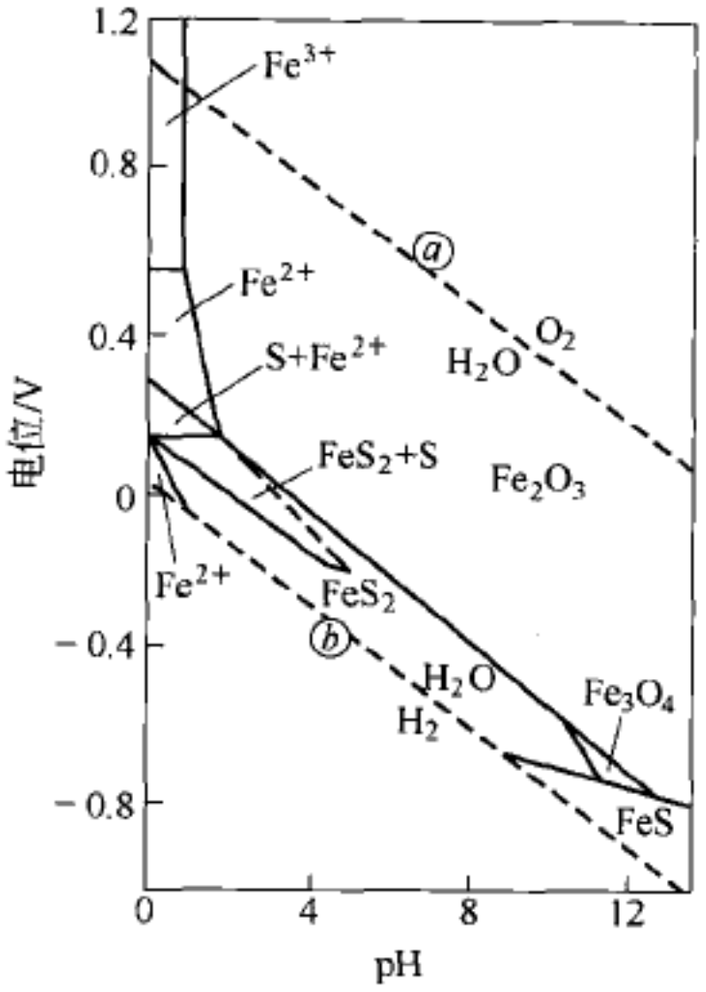


图 33-24 Fe-S-H-O 系 φ-pH 图
(110℃, p_{O_2} = 1 MPa)

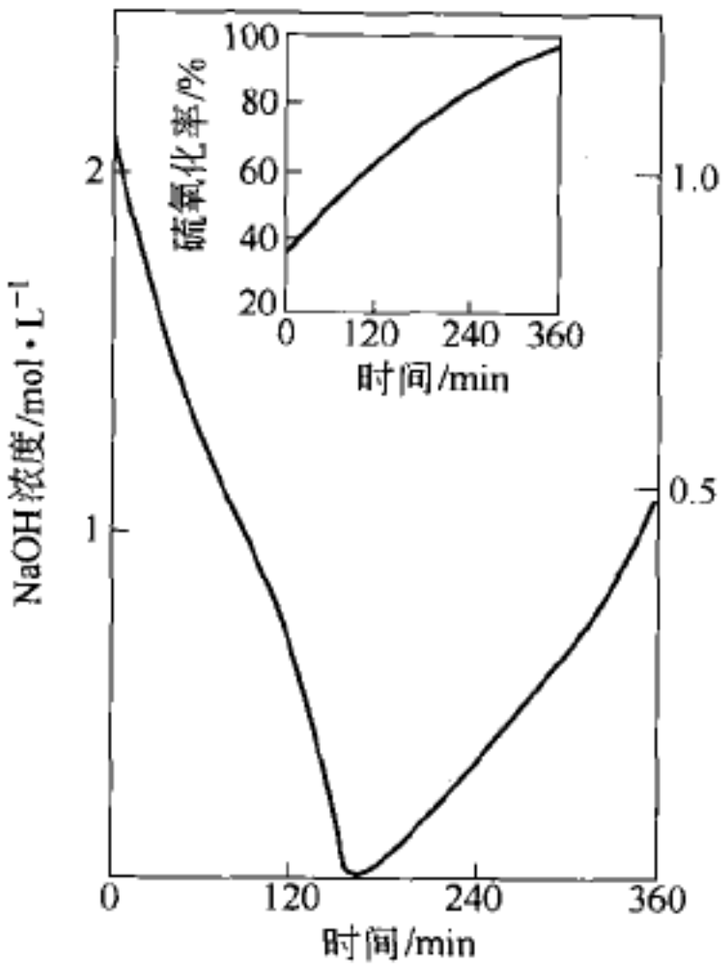


图 33-25 自变介质加压浸出过程的反应进程和硫的氧化速率

试验查明,在通氧前,硫按下式反应:$3S^0 + 6NaOH = Na_2SO_3 + 2Na_2S + 3H_2O$。$Na_2S$ 又可作为元素硫的溶剂,生成多硫化钠,反应为:$Na_2S + (x-1)S = Na_2S_x$(x 通常为 4)。

通氧后,Na_2SO_3、Na_2S 被氧化为硫酸盐,Na_2S_4 则氧化为 H_2SO_4,使剩余的 NaOH 被中和:

$$Na_2SO_3 + 1/2O_2 = Na_2SO_4$$

$$Na_2S + 2O_2 = Na_2SO_4$$

$$Na_2S_4 + 13/2O_2 + 3H_2O = Na_2SO_4 + 3H_2SO_4$$

$$2H_2SO_4 + 4NaOH = 2Na_2SO_4 + 4H_2O$$

NaOH 耗尽后,硫仍将继续氧化,使介质由中性转变为弱酸性、酸性。贱金属硫化物及金属固溶体则不断被溶解,使硫、铜、镍浸出率皆可达 98% 以上;铁较低,约为 60%。在浸出过程中,降低搅拌强度将使贱金属浸出率降低。浸出温度、氧压、最终酸度对铂族金属的溶解率影响都很大,其中,氧压对铂族金属浸出率的影响见表 33-14。

表 33-14 氧压对铂族金属浸出率的影响

p_{O_2}/ MPa	浸出率/%					
	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru
0.5	<0.03	0.06	4.37	2.79	0.78	11.7
0.7	0.11	3.95	35.3	10.3	1.38	37.3

33.4.3.3 加压浸出时铂族金属的溶解损失

加压浸出时因浸出强度加大,铂族金属的溶解损失也会相应增加,简要分析如下:

(1) 氧压酸浸。氧压酸浸时,铂族金属溶解进入溶液的量与众多因素有关,其中最主要的是:1) 氧分压增大时,铂、钯、锇溶解率略有增加,而铑、铱、钌则显著增大。2) 最终酸度增大时,随着镍、铜、铁浸出率的增大,铂族金属的溶解率也相应增大,特别是铑、钌的增加值更为显著,各元素浸出率与最终酸度的关系见表 33-15。3) 氯离子浓度是影响铂族金属溶解损失的最重要因素,对此曾进行过系统的考查。实验中,Cl^- 以 NaCl 形式定量加入,在

0~40 g/L 范围内，其对金的溶解损失影响不大，金的浸出率皆低于 0.3%；而铂族金属则明显受其影响，浸出率大小的顺序为：Pd > Rh > Ru > Pt > Ir > Os，具体数据见表 33-16。

表 33-15 最终酸度对金属溶解率的影响

最终酸度 /g·L^{-1}	渣率/%	浸出率/%			浸出液中分配/%						浸渣中分配/%	
		Ni	Cu	Fe	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru	Os	Ru
0	19	74.40	92.40	8.10	0.25	2.63	13.3	2.52	0.57	4.09	92.4	89.6
50	9.6	92.27	98.70	59.10	0.11	3.59	35.3	10.3	1.38	37.3	66.2	51.2
100	8.4	94.50	95.50	94.0	0.33	8.43	35.0	13.7	2.70	53.4	59.0	37.5

注：原料为铜镍合金控电氯化渣，在 150~160℃，p_{O_2} = 0.7 MPa 下，浸出时间 4 h。

表 33-16 氯离子浓度对铂族金属浸出率的影响

氯离子质量浓度 /g·L^{-1}	浸出率/%				
	Pd	Rh	Ru	Pt	Ir
0	4	35	37.5	0.11	10.3
10	76.6	75	58.1	34.4	37.3
40	86.2	75	66	50	33

氯离子存在时，铂族金属损失随酸度、温度、浸出时间的增加而增加，如在 3 mol/L 时，铂族金属溶解率可达：Pd 95.4%、Rh 76%、Ru 78%、Pt 70.7%、Ir 45%、Os 20%。温度由 120~150℃增加为 150~160℃时，溶解损失明显增大，见表 33-17。

表 33-17 温度对铂族金属溶出的影响 (%)

温度/℃	Pd	Rh	Ru	Pt	Ir
120~130	10	4	7.3	1.0	5.2
150~160	80~90	72~76	66~73	约 50	36.4

因此，在加压酸浸出时应防止带入氯离子。通常需要在浸出前，将含有 Cl^- 的物料充分洗涤，并严格控制浸出的温度、氧压、最终酸度等因素，以达到铜、镍、铁等贱金属浸出完全而铂族金属损失最小的目标。

(2) 氧压氨浸。在碱性介质(如 NH_4OH)存在时氧压浸出，由于碱性基团 OH^- 能降低铂族金属的氧化电位，而 NH_3 则因易与铂族金属生成配离子也能降低铂族金属的氧化电位。因此，在氨性介质中进行氧压浸出时，物料中的铂族金属易被氧化并形成可溶性的氨配离子转入溶液，造成分散损失，这也就是对含铂族金属物料一般不采用氧压氨浸的原因。

曾对镍锍电解阳极泥的热滤渣和铜镍合金常压酸浸脱镍渣成分为(Cu 73.3%、Ni 2.1%、S 17.3%，Pt 1000 g/t、Pd 308 g/t、Au 410 g/t、Rh 23 g/t、Ir 79 g/t、Os 85 g/t、Ru 86 g/t)进行氧压氨浸，并考察了浸出过程中铂族金属的损失情况，见表 33-18。

表 33-18 氧压氨浸时铂族金属的溶解和氧化挥发损失

试 料	氧压氨浸条件			浸出渣率/%	溶液中溶解率/%						气相挥发/%	
	温度/℃	氧分压/MPa	时间/h		Pt	Pd	Au	Ir	Os	Ru	Os	Ru
热滤渣	90	0.152	3		47.8	94.8						
	140	0.51	12		53.8	98.1	99.0					

续表 33-18

试　料	氧压氨浸条件			浸出渣率/%	溶液中溶解率/%						气相挥发/%	
	温度/℃	氧分压/MPa	时间/h		Pt	Pd	Au	Ir	Os	Ru	Os	Ru
铜镍合金常压酸浸脱镍渣	60	0.5	3	44	11.6	63.9	30.8	4.7	9.0	21	6.8	16.0
	80	0.5	3	7.6	49.3	86.0		9.6		30.8	23.3	22.6
	120	0.5	3	2.1	67.8	91.0	89.8	28.8	45.8	53.7	38.6	31.3
	80	0.2	3	50	16.8	69.1	5.1	6.8	14.8	36.9	7.9	—
	80	0.5	6	2.4	45.1	97.4	46.3	36.7	59.7	60.5	18.8	16.8

在各种条件下，Cu、Ni、S 的氧化浸出率都在 90% 以上。表 33-18 数据说明，铂族金属在溶液中的溶解损失和 Os、Ru 的气相挥发损失都很大，并随浸出温度的升高、时间的延长、渣率的减小而加大。

33.4.4　焙烧－浸出

有些物料在水溶液中浸出达不到贵、贱金属分离的目的，可用焙烧工艺使贱金属及其化合物转化为可溶性盐类，再用水或稀酸溶液浸出。常用的有硫酸化焙烧－浸出，用浓硫酸在高温进行浸煮也可视为广义的硫酸化焙烧－浸出。

硫酸化焙烧－浸出是重有色金属提取的常用方法，在铂族金属提取过程中有重要意义和较常应用的是以浓硫酸作为硫酸化剂。20 世纪 60 年代初，首次明确提出了“两段硫酸化焙烧”的概念。

第一段，即反应前期，控制作业温度低于硫酸的分解温度（一般为 250～300℃），使浓硫酸能够与物料充分作用。

第二段，即反应后期，将作业温度提高到硫酸分解温度以上，使剩余硫酸和高温不稳定硫酸盐（如硫酸高铁）分解产生的 SO_3 进一步与未反应的物料作用生成硫酸盐，一般温度为 500～600℃。

如果反应停留在第一段并采用较大的液固比，即是一般所说的浓硫酸浸煮。第一段的主要反应为：

$$Me + 2H_2SO_4 = MeSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$MeS + 2H_2SO_4 = MeSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O + S^0$$

$$MeS + 4H_2SO_4 = MeSO_4 + 4SO_2\uparrow + 4H_2O$$

$$MeO + H_2SO_4 = MeSO_4 + H_2O$$

第二段的主要反应，可写为如下通式：

$$H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$$

$$Me'_m(SO_4)_n = Me'_mO_n + nSO_3 \quad (Me'\text{指形成不稳定硫酸盐的金属，如 } Fe^{3+})$$

$$MeO + SO_3 = MeSO_4$$

常见硫酸盐中，$Fe_2(SO_4)_3$ 最不稳定（650℃ 时离解压 p_{SO_3} = 19.9 kPa，707℃ 时 p_{SO_3} = 95.8 kPa），次之为 $CuSO_4$（740℃时 p_{SO_3} = 22.5 kPa），$NiSO_4$ 较稳定（800℃时 p_{SO_3} = 15.2 kPa）。因此，选择在 500～600℃焙烧时，大部分铁硫酸盐及几乎全部的镍、铜硫酸盐不分解。

(1) 浓硫酸浸煮。当反应停留在第一段,也就是进行浓硫酸浸煮时,贱金属硫化物分解出的元素硫将部分挥发,并会黏附在硫化物表面阻止硫化物继续反应,因此,在浸煮时应进行搅拌。浸煮完后,用水稀释10倍以上再过滤。浸煮时,铂族金属的损失取决于浸煮温度和硫酸用量,有试验表明(见表33-19)在250~300℃时Pt、Pd、Au的损失很小,但稀有铂族金属损失严重;当温度提高到400℃时,由于硫酸盐分解,损失有所减少。

表33-19 浓硫酸浸煮时贵金属溶解损失与温度的关系

浸煮条件	贵金属溶解损失率/%							
	Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Ru	Ag	Se
$m_{料}/m_{酸}$=1/4,256℃,3 h	微	24.2	微	82.6	80.4	83.8	62.5	7.0
$m_{料}/m_{酸}$=1/4,300℃,3 h	<0.1	<0.15	0.14	73.5	60.0	80.5		
$m_{料}/m_{酸}$=1/4,400℃,3 h	<0.1	0.16	0.41	52.1	47.0	64.8		

苏联在1978年报道了两段硫酸化焙烧法。其阳极泥硫酸化工艺原来是在60~90℃硫酸中制浆4~6 h,使约30%的Ni、Cu转入溶液,贵金属全部留在滤渣中;渣在250~300℃条件下硫酸化10~12 h,有色金属和铁的硫酸盐以水浸出,固体渣用4 mol/L的碱液在80~90℃时处理4 h,脱除硅酸,约含30% Pd、Pt的精矿送去精炼。该法主要缺点是:当硫酸化温度高于200℃时,95%以上的Ir、Rh、Ru转入溶液,并被送往镍电解车间;在电解液净化除铁的过程中,贵金属将随废弃的铁渣而损失;硫酸化溶液中的铑和部分钌虽可以用镍粉置换沉淀提取,但铱则因不被置换而实际上完全损失。因此,提出用两段硫酸化法予以改进,即在180~190℃时进行第一段硫酸化,99%以上的Ni、Cu、Fe转入溶液,铂族金属实际上完全留于不溶渣中;溶液中Pt、Rh、Ir的质量浓度不大于0.01 mg/L,进入溶液的钌低于2.0%;滤渣中铂族金属富集8倍多。然后,再在270~300℃时进行第二段硫酸化,液固比为5,机械搅拌10~12 h,物料用水在80~90℃条件下浸出,不溶渣中的铂族金属再富集2~3倍。此时,锇将大量挥发损失,见图33-26;大部分Rh、Ir、Ru和Ag进入硫酸化溶液,其损失与酸用量的关系见图33-27。加氯化钠(80~90℃)沉出的氯化银(含Ag70%~75%),送去精炼;溶

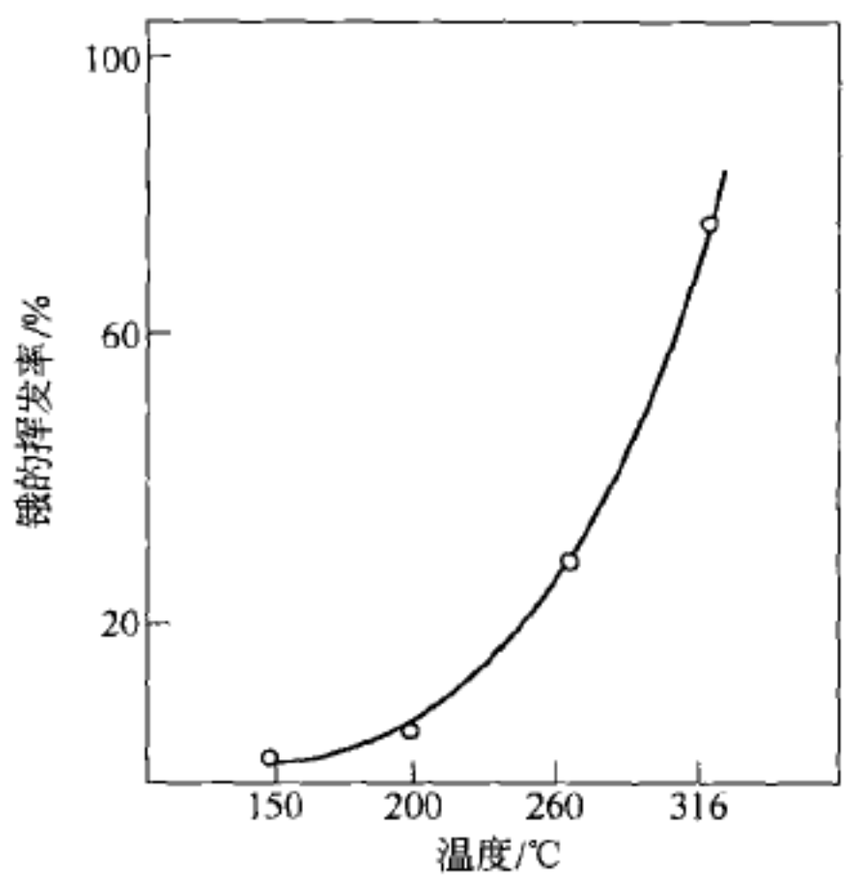


图33-26 锇的氧化挥发率与温度的关系

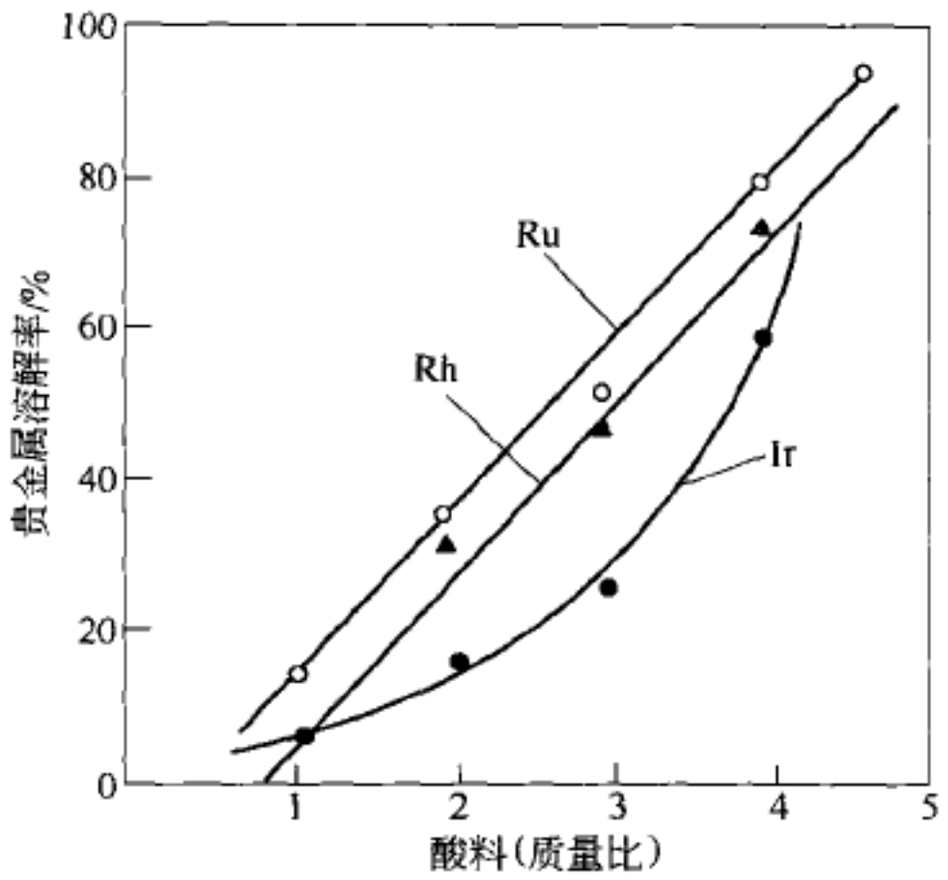


图33-27 Rh、Ru、Ir损失与酸用量的关系

液蒸发浓缩后，以硫或硫脲形式在压热釜中沉淀 Pd、Rh、Ru、Ir。沉淀煅烧后，约含 20% 的贵金属，送精炼（沉淀母液中铂族金属质量浓度不大于 5 mg/L）。第二段硫酸化浸出渣在 5 mol/L 碱液中，于 100℃ 条件下蒸煮脱硅，贵金属损失低于 0.2%，得到含 45% ~50% 铂族金属的精矿送去精炼。

金川冶炼厂曾用浓硫酸浸煮法处理二次电解阳极泥脱硫渣，试料成分为：Pt 0.95%、Pd 0.32%、Au 0.43%、Ag 0.23%、Rh 0.022%、Ir 0.013%、Os 0.012%、Ru 0.014%、Cu 14.53%、Ni 27.39%、Fe 9.31%、Se 0.41%。试验条件为：300℃ 浓硫酸处理，120 g/L 硫酸溶液，液固比为 6，温度为 80 ~90℃，搅拌浸出 2 h。贱金属浸出率和贵金属浸出损失率与酸用量的关系见表 33-20。

表 33-20 浓硫酸浸煮酸用量与金属浸出率的关系

酸用量 $m_{酸}/m_{料}$	渣率/%	浸出率/%									
		Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Os	Ru	Cu	Ni	Fe
1	18.6	<0.16	<0.16	<0.16	4.0	5.4	2.1	15.3	86.9	75	96.2
1.5	13.1	<0.05	<0.15	<0.12	28	15.5	5.3	32.7	95.5	85	96
2	11.0	<0.07	<0.2	<0.16	32.6	14.8	11.8	35.8	98.1	90.5	97
2.5	10.5	<0.05	<0.15	<0.14	13.7①	8.1①	16.7	28.0①	99.3	94	97.15
3	7.6	<0.05	<0.16	<0.14	44.8	25.6	22.3	53.8	98.9	97.7	97.3
4	6.9	<0.05	<0.15	<0.14	73.5	60.0	34.0	80.5	99.5	98.3	98.9
10	6.7	<0.05	<0.15	<0.28	71	56.3	43.0	68.8	99.3	99.9	99.9

① 编者注：此数据偏小，待进一步核实。

金川冶炼厂还曾用浓硫酸浸煮处理含硫约 80% 的低品位贵金属富集物。采用条件为：$m_{料}/m_{酸}=1/1.5$，(170 ±5)℃，2 h（浸煮在夹套用机油加热的耐酸搪瓷釜中进行），10 倍水稀释后过滤。浸煮前后的物料成分见表 33-21。

表 33-21 浓硫酸浸煮前后的物料成分 （%）

成 分	Cu	Ni	Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Os	Ru
原料成分	4.16	9.75	1.18	0.40	0.21	0.062	0.025	0.070	0.165
浸煮渣成分	0.53	2.08	1.67	0.58	0.30	0.118	0.13	0.106	0.234

有数据说明，在选择较低温度（(170 ±5)℃）浸煮时，浸出液中贵金属的质量浓度小于 0.0004 g/L，可认为没有溶解损失，Os 也不挥发，贵、贱金属分离良好，浸煮渣贵金属（Pt + Au）、贱金属（Cu + Ni）由原料的 0.15 提高到 1.20，即贵金属品位提高 8 倍；且不溶渣中的贵金属以活性微细粒状态存在，易于下步溶解（可全溶于 HCl/Cl_2）、提纯。但硫酸耗量大、大量释放的 SO_2 污染环境，因此只能在提取铂族金属精矿的阶段小规模应用。

（2）硫酸化焙烧 - 浸出。提高酸煮温度即可进入第二阶段，配加适量硫酸在 500 ~650℃ 时进行焙烧，焙砂用稀硫酸溶液浸出，可使 98% 的 Cu、90% 以上的 Ni 和 80% ~90% 的 Fe 溶解进入溶液。除锇将以 OsO_4 形式大量挥发外，其余的铂族金属和金几乎全部留在浸出渣中，但呈较难溶解的状态，其中的铑、铱、钌用王水或 $HCl-Cl_2$ 都很难溶解。

金川冶炼厂曾在以无缝钢管（内径 153 mm，长 2.5 m，壁厚 10 mm）作炉管、外部电加热的密闭式回转窑中对富含贵金属的铜渣进行过硫酸盐化焙烧的扩大试验。物料成分为：Cu

74.8%,Ni 9.34%,Fe 0.46%,S 7.77%,Pt 610 g/t,Pd 320 g/t,Rh 55 g/t,Ir 41.2 g/t,Au 180 g/t,Os 52 g/t,Ru 120 g/t。$V_{料}:V_{酸}=1:(1.5\sim1.8)$,配入5%碳,焙烧温度控制为200℃、300℃、400℃三段,炉料在炉内停留约2 h;焙砂以1 mol/L H_2SO_4 溶液浸出,液固比为6,在80℃条件下搅拌浸出。铜浸出率高于98%,镍浸出率约为90%。贵金属在浸出渣中的回收率见表33-22。条件试验确定,如不加碳,稀有铂族金属进入溶液的量将显著增大为:Rh 19.2%、Ir 22.2%、Os 12.6%、Ru 27.3%。

表33-22 铜渣硫酸化焙烧—浸出时贵金属在浸出渣中的回收率

酸用量 $V_{料}:V_{酸}$	渣率/%	回收率/%						
		Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Os	Fe
1:1.5	5.2	99.5	98.6	98	96.5	98	56	—
1:1.5	2.6	99.4	98.5	97.3	93.7	95.8	44	63

33.5 电解分离

由于贵金属的电极电位比镍、铜(及其硫化物)正的多,按照电化学原理,一般认为在电解或电溶过程中,贵金属不会溶解而全部富集在阳极泥中,这点也由电解过程中Pt、Pd、Au的走向考查得到证实。因此长期以来,人们都把电解(电溶)作为富集回收贵金属的一种重要方法,并将阳极泥作为提取贵金属的主要对象。因此,阳极泥在早期就成为从硫化铜镍矿中回收铂族金属的主要原料。

在铂族金属的提取富集过程中,通常遇到的是粗镍、铜镍合金、镍高锍及粗铜的电解或电溶。过去因为分析灵敏度的局限,在电解过程中难以定量考查Rh、Ir、Os、Ru等稀有铂族金属的走向,只是笼统地认为不损失。20世纪70年代以来,由于铂族金属的灵敏分析方法及放射性同位素示踪分析法的出现和发展,可以对这些低含量组分进行比较深入地研究,从而发现:在不同的电解条件下,稀有铂族金属的富集、分散情况比Au、Pt、Pd复杂得多。通常情况下,金、铂、钯可在电解过程中得到较好的富集,而铑、铱、锇、钌则将出现不同程度的分散和损失。

33.5.1 镍电解和电溶

电解通常是以金属镍或镍锍(Ni_3S_2)为阳极,在 $SO_4^{2-}-Cl^-$ 介质中电解,电解液经净化后在隔膜中的阴极上沉积为纯镍。电溶通常是为了补充镍离子,以镍锍或铜镍合金为阳极,在阴极析出海绵铜,以制得较高浓度的镍电解液。

粗镍电解的电极反应为:阳极 $Ni-2e\longrightarrow Ni^{2+}$;阴极 $Ni^{2+}+2e\longrightarrow Ni$。阳极中的Co、Cu、Fe等溶解进入电解液,为避免它们在阴极析出,必须用隔膜将阴、阳极区分开,阳极液经净化除去杂质后再进入阴极区析出镍,铜及贵金属等正电性金属则进入阳极泥。铜镍合金用于电化溶解造液时,贵金属进入阳极泥和海绵铜。

硫化镍(镍高锍)阳极主要组成为 Ni_3S_2 及部分 Cu_2S、FeS等硫化物,化学组成为:$w(Ni)>40\%$、$w(Cu)<25\%$、$w(S)=19\%\sim23\%$。电解时在阳极发生下列溶解反应:$Ni_3S_2-2e=Ni^{2+}+2NiS$;$NiS-2e=Ni^{2+}+S^0$。综合反应式为:$Ni_3S_2-6e=3Ni^{2+}+2S^0$,此反应的

平衡电极电位 $\varphi = 0.104 + 0.030\lg a_{Ni}^{2+}$。

Cu、Fe 等杂质也发生溶解反应：$Cu_2S - 4e = 2Cu^{2+} + S^0$，$FeS - 2e = Fe^{2+} + S^0$。

硫化镍(镍高锍)阳极溶解时，因为控制的电位比较高，S^{2-} 将氧化为单体硫(S^0)，并可进一步氧化成为硫酸：$Ni_3S_2 + 8H_2O - 18e = 3Ni^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$；同时，也可能发生副反应：$H_2O - 2e = 1/2O_2 + 2H^+$。

上述产生酸的反应，使电解过程 pH 值逐渐降低。取出的阳极液 pH 值为 1.8～2.0，返回作阴极液时，在除去杂质的同时调整酸度。由于产生酸的反应将消耗 5%～7% 的电流，使阳极电流效率低于阴极电流效率，造成硫化镍电解时阴、阳极液中 Ni^{2+} 数量不平衡，从而需要通过造液补充镍离子。

硫化镍或镍合金阳极电解的一般工艺流程见图 33-28。贵金属富集在以硫为主体的阳极泥中，经脱硫后获得的贵金属渣(精矿)用于回收贵金属。

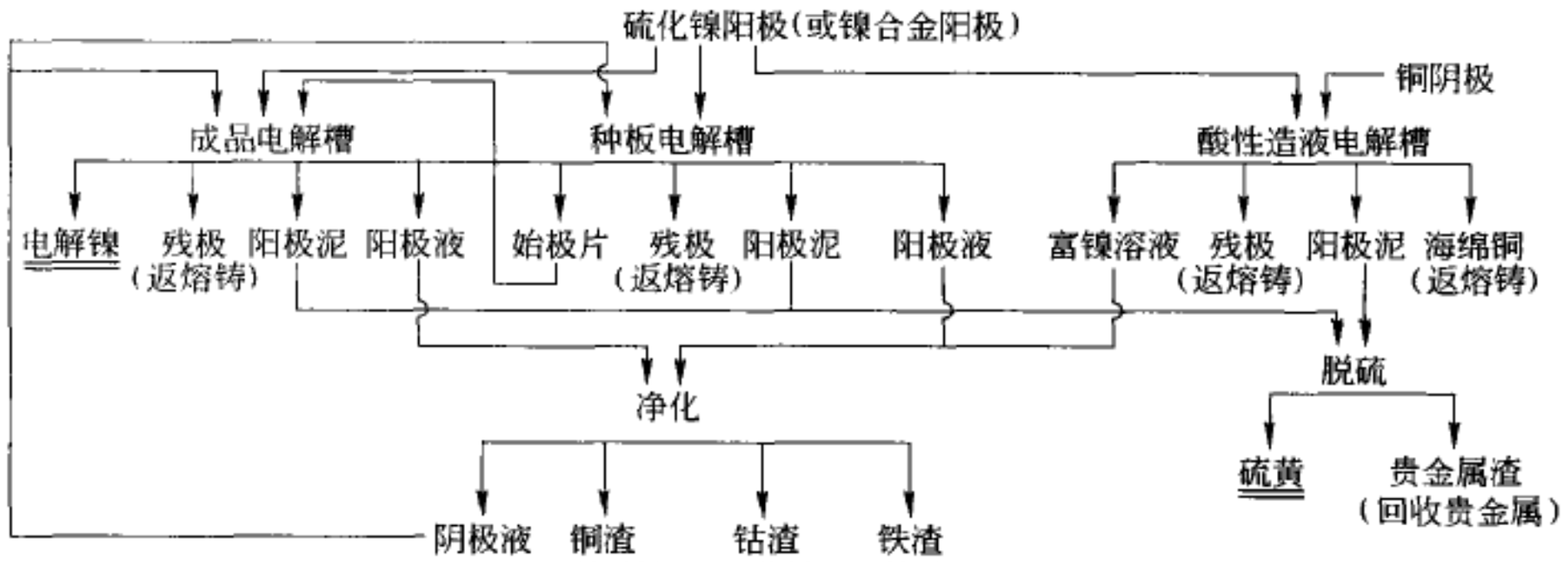


图 33-28　硫化镍电解工艺流程

根据实测结果(见表 33-23)可知：在粗镍和硫化镍电解过程中，铂、钯富集得比较好，铑、铱、锇、钌的损失则往往很大。造成损失的原因，一是富集了铂族金属的阳极泥从阳极表面脱落后，以微粒分散状态被电解液带走或部分沉降于海绵铜中(电溶时)；二是化学溶解损失，主要为稀有铂族金属，其中，铱主要进入电解液，铑、钌、锇则多数损失于海绵铜。尽管情况复杂、资料来源不一、提供的数据出入也较大，但稀有铂族金属在镍电解时将严重分散损失则是可以肯定的。

表 33-23　铂族金属在电解产物中的分配

电解过程	主要电解条件	电解产物	铂族金属的分配/%					
			Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru
粗镍金属电解(试验)	1.4 V，200～300 A/m²，介质 $SO_4^{2-} - Cl^-$	阳极泥	89.6	88.5	86.1	88.2		83.4
		悬浮阳极泥	3.0	3.8	4.5	2.7		5.7
		电解液	5.2	5.9	6.8	5.0		8.1
粗镍金属电解(生产)	1.4 V，200～300 A/m²，介质 $SO_4^{2-} - Cl^-$	阳极泥		71.7	69.4	58.0	34.3	71.0
		粗粒散落物		15.5	14.8	9.3	13.3	11.1
		铁渣		12.8	15.8	32.7	52.4	17.9

续表 33-23

电解过程	主要电解条件	电解产物	铂族金属的分配/%					
			Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru
铜镍合金电溶（前苏联）	2.0 V，500 ~ 550 A/m^2，介质 H_2SO_4（0.5 mol/L）	阳极泥	93.2	97.7	11.8	19.6		19.0
		海绵铜	6.8	4.5	86.1	2.8		76.1
		电解液	0.006	0.007	0.017	67.6		0.9
铜镍高锍电溶（金川）	2 ~ 4 V，221 A/m^2，介质 $H_2SO_4 - Cl^-$	阳极泥	98.3	97.7	87.3	62.6	79.5	64.8
		海绵铜	0.79	0.42	12.7	13.5	14.6	26.9
		电解液	0.91	1.9	—	23.9	5.9	5.6

硫化镍电解阳极泥主要含 S 和部分 Ni、Cu，阳极泥中的贵金属含量则视矿石中贵金属的含量而定。镍电解液净化时，其中所含的铂族金属 3/4 进入水解除铁的铁渣中，其余进入铜渣（用活性镍粉或 Ni_3S_2 + S 置换的产物），钴渣中含量很少。

33.5.2 铜和其他金属电解

（1）铜电解至今仍是铜精炼的主要方法。研究表明：在铜电解过程中，铂、钯、金、银基本上不产生化学损失，除少量机械夹带外都富集在阳极泥中，稀有铂族金属则有不同程度的损失。将放射性同位素 ^{191}Os、^{106}Ru、^{102}Ir 加入铜阳极，在生产条件下进行电解，发现有 65% ~ 70% Ru、14% ~ 15.5% Ir 和 50% ~ 90% Os 进入电解液，生成以硫酸根为配位体的配阴离子。对不同含量的 Cu - Ru（Ru 0.02% ~ 1%）、Cu - Ir（Ir 0.01% ~ 40%）合金阳极进行电解时，发现最大的溶解损失发生在生成固溶体的含量范围内，即成分为 $w(Ru) < 0.11\%$ 和 $w(Ir) < 1\%$ 的合金。

对含镍、硫含量较高（Ni 8.75% ~ 10.8%、S 0.13% ~ 2.62%）的粗铜阳极（Cu 82.3% ~ 89.1%）电解过程进行过考查的数据说明：铂、钯、金基本上全部进入阳极泥，铑、铱损失不大，锇、钌损失较多，但远低于粗镍电解，见表 33-24。铜电解液净化时，60% Os、5% Ru 进入电化沉积脱铜产出的再生铜中，25% Os、90% Ir、90% Ru 残留于硫酸镍结晶母液中。

表 33-24 含镍、硫的粗铜电解时贵金属的分配 （%）

硫含量	产 物	Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Os	Ru
0.13 ~ 0.19	电解液	<0.2	<0.2	<0.7	3.5	3.3	10.9	18.2
	阳极泥	99.8	99.8	99.3	96.5	96.7	76.7	67.5
1.55 ~ 2.62	电解液	0.2	0.4	0.1	2.6	3.7	10.7	17.7
	阳极泥	99.8	99.6	99.9	97.4	96.3	77.5	86.3

（2）银、金电解。银电解时，银阳极中的钯、铂、铑将部分溶解进入电解液和阴极银而损失，通常情况下，钯的损失比铂大，如一个阳极周期就约有 50% 的 Pd 和 40% 的 Pt 进入银电解液，见图 33-29。

前苏联学者认为，当银电解液中的浓度，Pd > 0.1 ~ 0.2 g/L，Pt 达 0.025 g/L 时，它们将

在阴极析出。云南冶炼厂抽样化验发现，有的阴极银中含钯可达 50 g/t。对电解液中的铂、钯，可用活性炭吸附、黄药沉淀等方法回收。

金电解时，铂族金属进入电解废液，通常粗金中含铂族金属较少，因此，金电解废液中铂、钯含量很低且杂质较多。如含 Pt 1 ~ 5 g/L、Pd 3 ~ 10 g/L 的金电解废液，存在着大量的贱金属，需先用锌粉置换，与贱金属分离、经盐酸煮洗后，得到含 Pt20% 左右、Pd35% 左右及少量金的铂钯精矿，再进一步处理。

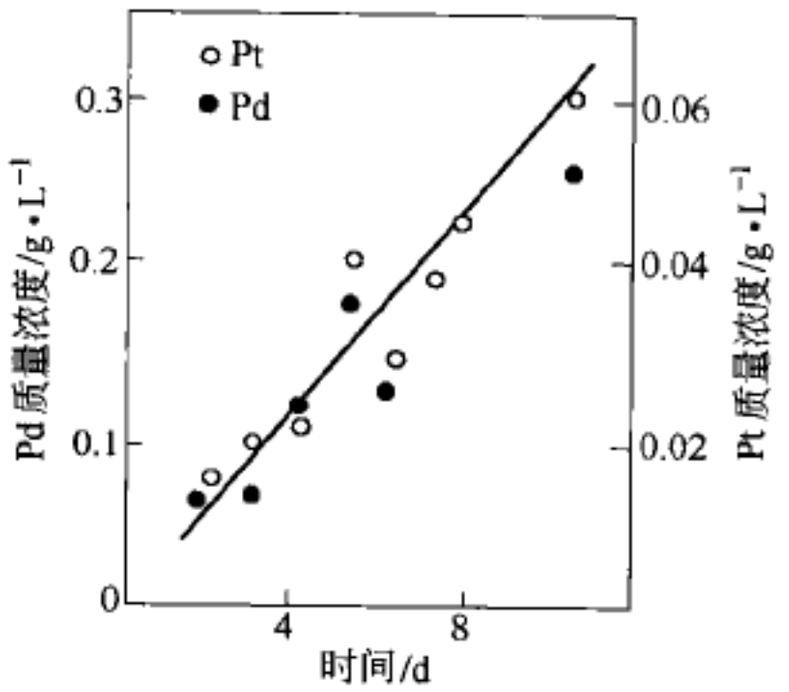


图 33-29　银电解液中铂、钯浓度的变化

33.5.3　铂族金属电化学溶解的主要原因

电化学溶解是铂族金属在电解液中分散的直接原因。根据初步研究结果，溶解量将由下列主要因素决定：

（1）阳极成分及铂族金属赋存状态。铂族金属在阳极中通常属于微量组分，多与重金属形成固溶体或取代重金属存在于硫化物晶格中，从而改变了他们的物理化学性质，如化学反应活性增强、电极电位下降，因此比单质更容易氧化溶解。

（2）电解液中的 Cl^- 浓度。不少电解液中都含有 Cl^-，它能与铂族金属生成稳定的氯配位化合物，从而使其电极电位下降，见表 33-25。

表 33-25　有关氧化还原系的电极电位　（V）

$RuCl_3/Ru$	Rh^{3+}/Rh	Pd^{2+}/Pd	Os^{2+}/Os	Ir^{3+}/Ir	Pt^{2+}/Pt	Au^{3+}/Au
0.68	0.8	0.987	0.85	1.15	1.2	1.5
$RuCl_5^{2-}/Ru$	$RhCl_6^{3-}/Rh$	$PdCl_4^{2-}/Pd$	$OsCl_6^{3-}/Os$	$IrCl_6^{3-}/Ir$	$PtCl_4^{2-}/Pt$	$AuCl_4^-/Au$
0.40	0.43	0.62	0.71	0.77	0.73	0.98

研究结果表明：在 Cl^- 质量浓度为 45 ~ 85 g/L 的 $SO_4^{2-} - Cl^-$ 电解液中，铂的主要形态为 $PtCl_4^{2-}$；Cl^- 质量浓度达 130 g/L 时，Pt 主要呈 $PtCl_6^{2-}$ 形态，Rh、Ir 呈 $MeCl_6^{3-}$ 形态；在 Cl^- 质量浓度达 48 ~ 133 g/L 的氯化物溶液中，Ru 主要呈 $[RuH_2OCl_5]^{2-}$ 形态，Os 呈 $[OsO_2Cl_4]^{2-}$ 及 $[OsCl_6]^{3-}$ 形态。它们都很稳定。已知 $IrCl_6^{3-}$、$RhCl_6^{3-}$、$PtCl_4^{2-}$、$PdCl_4^{2-}$ 的不稳定常数分别为：10^{-20}、10^{-19}、10^{-16}、10^{-13}。

试验还证实，铂族金属在电解液中的损失随 Cl^- 浓度的增大而增大，见图 33-30 和图 33-31。

（3）电流密度。增大电流密度使电极反应加快，同时因浓差极化导致阳极电位增加，使铂族金属的溶解加剧。如 Cu - Ir、Cu - Ru 阳极电解时，铱、钌的损失（见表 33-26），粗铜电解时金、银在阳极铜中的损失（见图 33-32），粗镍电解时铂族金属的损失（见图 33-33）皆随电流密度的提高而增大。

电流密度除因为技术条件要求需要具有不同的数值以外，还有因为阳极物理性质的差异，及电解过程中由于电极表面积不断缩小、表面形状变化，而导致阳极局部电流密度增大而造成的影响。

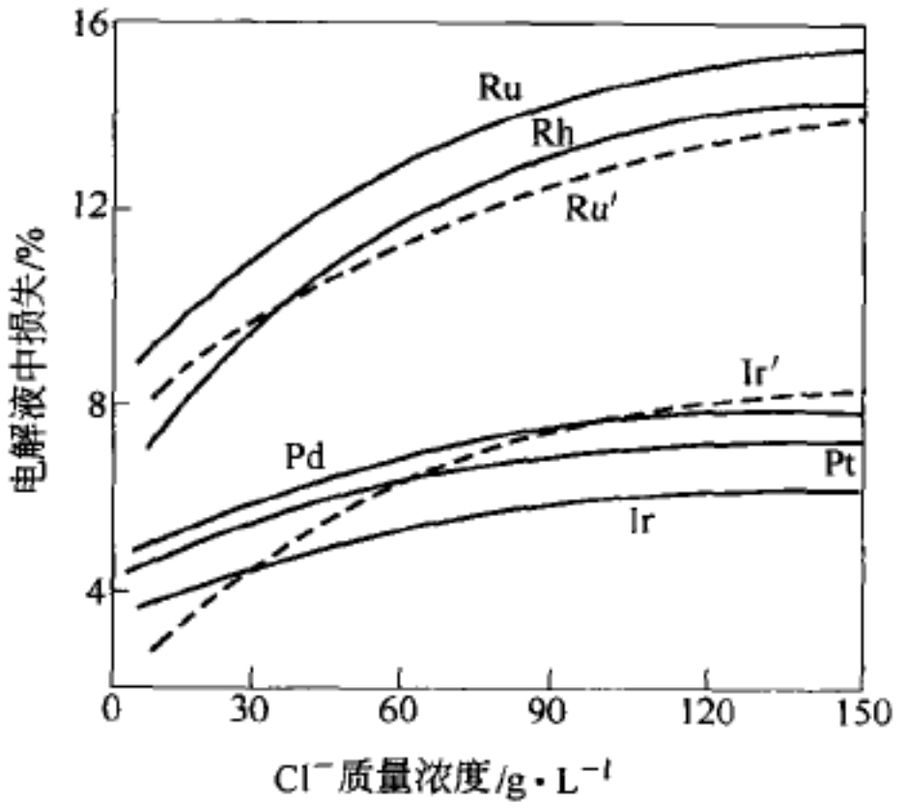


图33-30 Cl^-质量浓度对铂族金属损失的影响
(粗镍电解,230 A/m²,65℃,pH=1.8;
曲线上元素符号加"′"者为同位素示踪分析结果)

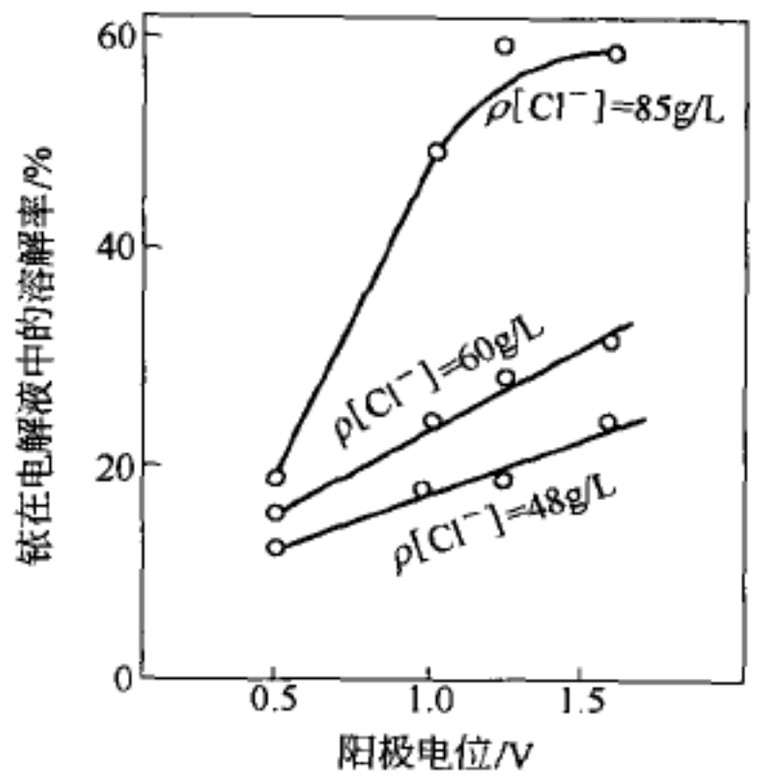


图33-31 阳极电位及Cl^-质量浓度对铱溶解率的影响

表33-26 铜、粗镍电解时Ir、Ru、Os分配与电流密度的关系

铜电解							粗镍电解				
电流密度/A·m⁻²	w(Ir)/%			w(Ru)/%			电流密度/A·m⁻²	阳极电位/V	w(Os)/%		
	电解液	阳极泥	阴极铜	电解液	阳极泥	阴极铜			电解液	阳极泥	阴极
175	14	82	—	65	29.3	3.8	250	0.052	3.53	90.0	6.47
240	15	83	—	67	27.4	3.2	350	0.064	7.83	73.7	18.5
300	15.5	81	—	70	20.1	3.0	500	0.121	13.68	57.1	29.06

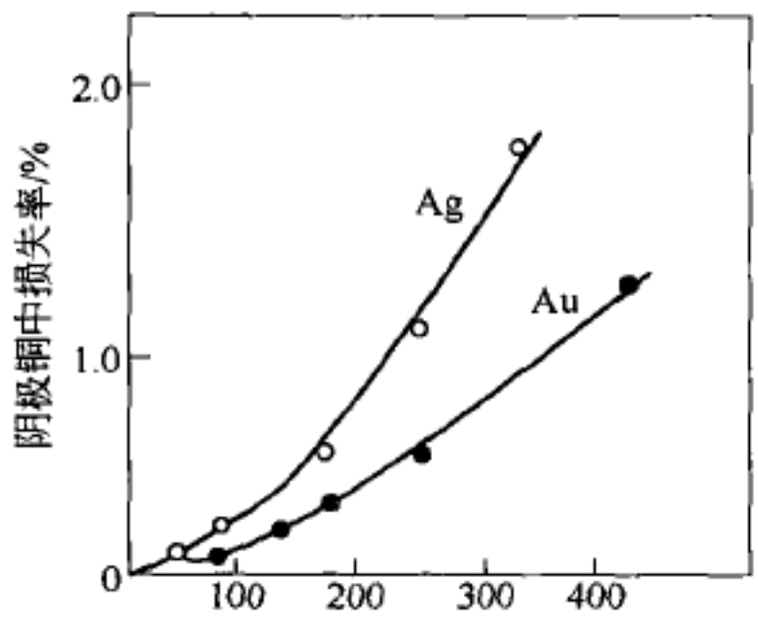


图33-32 Au、Ag在阴极铜中的损失与电流密度的关系

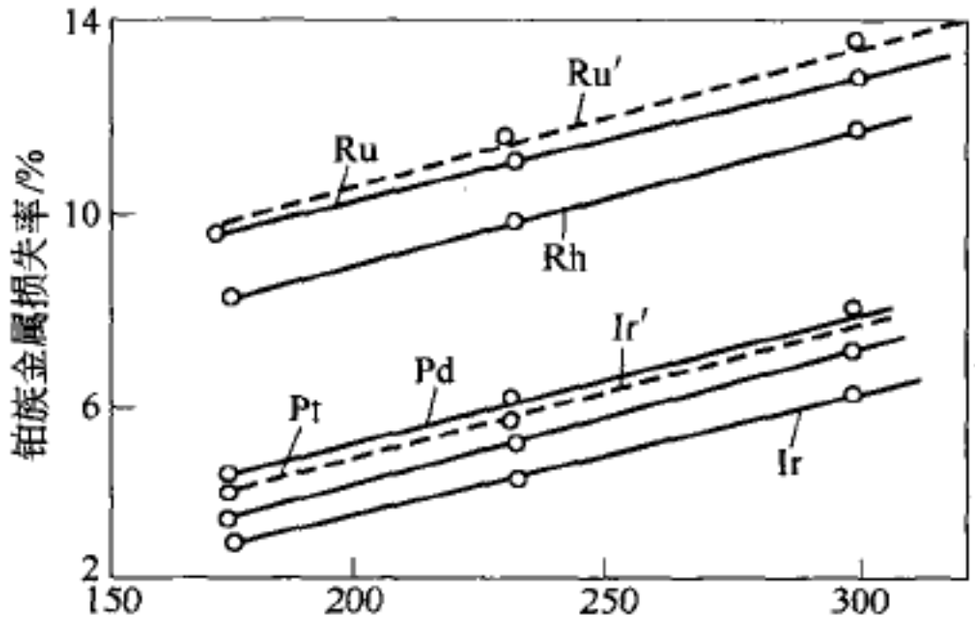


图33-33 铂族金属的损失与电流密度的关系
(SO_4^{2-}-Cl^-介质,pH=1.8,粗镍电解;
曲线上元素符号加"′"者为同位素示踪分析结果)

33.5.4 含铂族金属阳极泥的组成及特点

工厂和实验室合成阳极电解获得的不同品位(包括含贵金属高达60%)阳极泥,经过物

相鉴定和X射线衍射分析，皆未发现铂族金属的单体结晶矿物存在。例如，金属镍电解阳极泥通过物相、X射线衍射及微区X射线分析鉴定，发现有Ni－Cu－Fe－Co固溶体碎屑、金属铜、硫化物和铁酸盐等组分，未发现含铂族金属矿物。贵金属主要存在于非常分散而被吸附在硫化矿物颗粒边缘的灰色或泥黄色质点（1%～4%）中，质量分数约为：Pd 8.5%、Pt 3.08%、Rh 0.29%、Ru 0.12%、Au 0.1%、Ag 0.1%。

在镍锍（Ni_3S_2）电解阳极泥中，贵金属以细微质点与元素硫（95.4%）或硫化物（其中的硫约占硫量的1%）连生。由样品筛析试验结果得知：铂、钯主要分布在粗、细两部分粒级中（占总质量的86.5%，铂、钯分布率分别为84.7%、84.9%）；从总体上看，除粗粒级的品位较低外，－180 μm以下的部分品位差别不大，基本上可认为是均匀分布的（见表33-27）。

表33-27　镍锍电解阳极泥的粒度组成和铂、钯分布

粒级/μm（目）	产率/%	累计产率/%	品位/g·t^{-1}		分布率/%	
			Pt	Pd	Pt	Pd
+250（+60）	53.2	53.2	64	30.8	42.3	39
－250～+180（－60～+80）	2.4	55.6	34.2	39.6	2.5	2.3
－180～+250（－80～+100）	5.3	60.9	94	45.2	6.2	5.7
－150～+120（－100～+120）	0.23	61.15	95.4	48.2	0.3	0.3
－120～+109（－120～+140）	4.6	65.75	102	56.8	5.8	6.2
－109～+96（－140～+160）	0.4	66.15	119.8	63.6	0.6	0.6
－96（－160）	33.3	99.45	102.8	58.0	42.4	45.9

一般铜阳极泥只含微量钯（30～100 g/t）、铂（10～80 g/t），有的还含有极微量的铑。含铂族金属硫化铜镍矿冶炼产出的铜电解阳极泥，铂族金属含量较高，铅、锑、铋、砷、锡含量较少，NiO含量较高。当铜镍高锍用加压浸出分离镍后，铂族金属留在铜渣中，经熔炼再电解所得到的阳极泥（产率约3.4%）铂族金属含量很高，成为主要回收对象（其中铂族金属占阳极泥总价值的75%）。

33.5.5　矿浆电解

矿浆电解（slurry electrolysis）是1971年美国塞浦路斯（Cyprus）冶金公司P. R. Kruesi在一项专利中首先明确提出的一种新冶金方法。它将浸出、部分溶液净化和电沉积等过程结合在一个装置中进行。向这个装置中加入矿石或精矿，可直接产出产品。对传统的电解或电沉积来说，这是一个重大的变革。澳大利亚得克斯特克（Dextec）公司和P. K. Everett对此技术的发展起了重要作用，并将他们发展起来的新技术统称为得克斯特克法。中国北京矿冶研究总院于1978年开始与得克斯特克冶金公司合作，各自在本国独立进行研究，正逐步进入实现工业化阶段。

该方法可用于铜镍高锍的处理，利用阳极反应使镍、铜、钴、铁进入阳极液，并依据不同的电极电位（Fe^{2+}/Fe、Co^{2+}/Co、Ni^{2+}/Ni低于－0.25 V，Cu^{2+}/Cu为0.34 V，贵金属皆高于0.68 V）使铜在阴极以海绵铜析出；镍、钴进入浸出液（含少量铜、铁），经净化处理后回收；

贵金属则保留在浸出渣中，使铜镍高锍所含的各有价元素都得到了有效的分离和提取。试料为某厂铜镍高锍，经水淬、细磨至 -0.043 mm 者占 73%，主要化学成分为：Ni 54.44%、Cu 19.60%、Fe 2.28%、Co 0.39%、S 19.52%。电解时间、电解液氯离子浓度、电解液温度对浸出率的影响和电解液酸度对海绵铜含镍的影响分别见图 33-34 ~ 图 33-37。

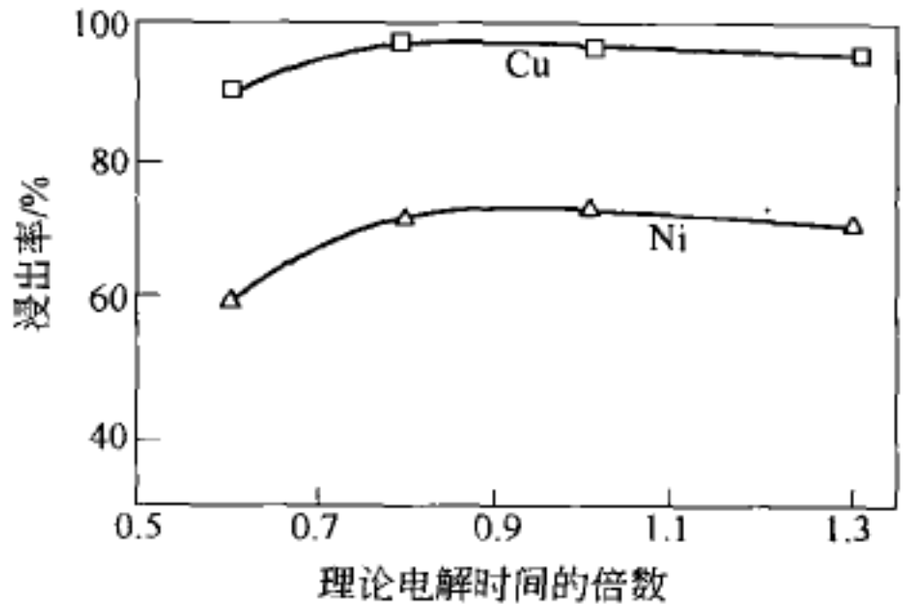


图 33-34 电解时间对浸出率的影响

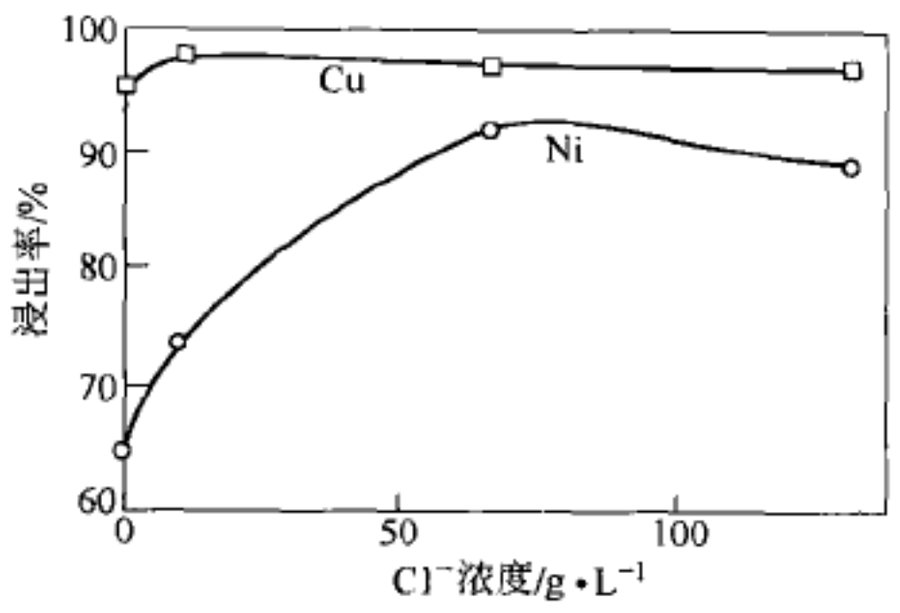


图 33-35 电解液氯离子浓度对浸出率的影响

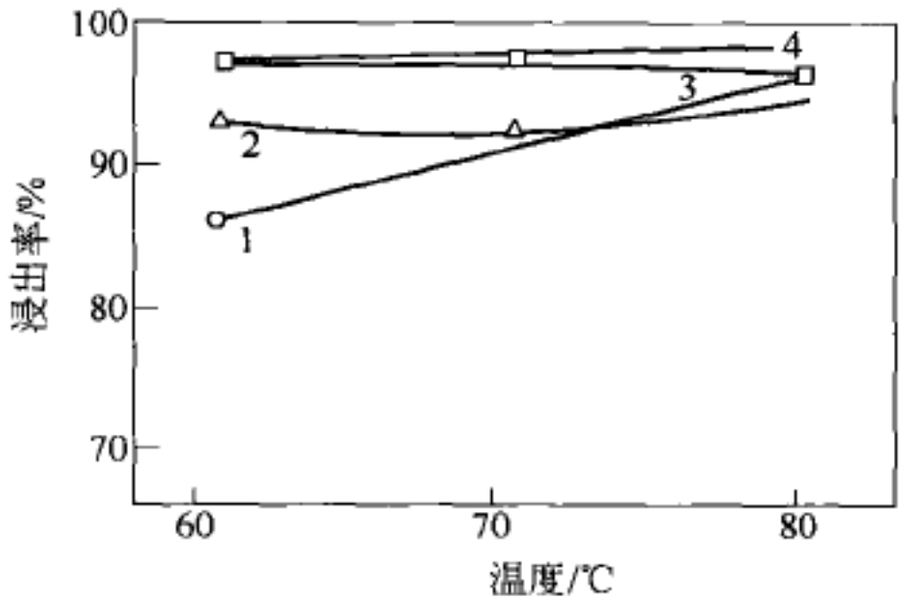


图 33-36 电解液温度对浸出率的影响

1—Ni；2—Co；3—Cu；4—Fe

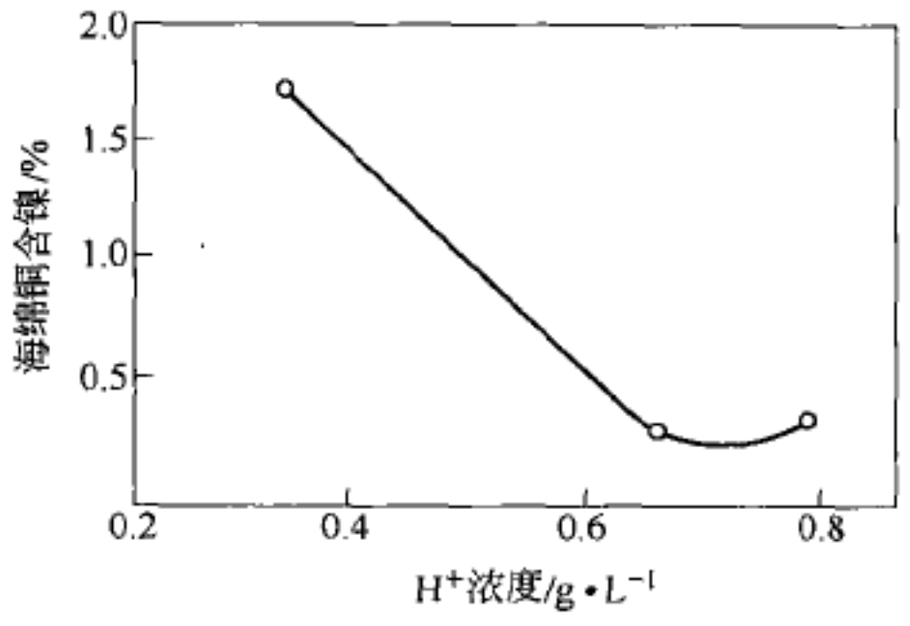


图 33-37 电解液酸度对海绵铜含镍的影响

初步的研究工作说明：铜镍高锍矿浆采用矿浆电解的新工艺可以省略硫化镍电解高锍磨浮工序，使铜、镍分离比较彻底，而且减少了中间环节、简化了处理流程，使金属回收率提高；与硫酸选择性浸出和氯化浸出流程相比，流程简单、总投资少且适应性强，是一个值得继续深入研究并可能是具有工业应用前景的新技术。

33.6 低浓度铂族金属溶液的富集

在分离富集过程中，常常会有小部分铂族金属随着贱金属一道进入溶液或留在准备废弃的溶液中，虽然铂族金属浓度很低，但因其价值昂贵和资源匮乏也应尽量回收。通常使用的方法是：金属置换、选择沉淀和吸附，现在最常采用的是锌等活性金属置换法。随着萃淋树脂技术的发展，其也将可能成为一种有工业应用价值的技术。

33.6.1 金属置换

金属置换是一种经典的常用方法，即用一种电位更负的金属将另一种电位较正的金属从其盐溶液中置换出来，由于置换出的金属沉积在所加入金属的表面上，所以通常称之为置

换沉淀。这种过程可用电极电位来预测。根据热力学原理，任何金属离子均可按其在电位序（见表33-28，仅列出与回收贵金属有关的元素）中的位置，被比其更负电位的金属从溶液中置换出来，即 $z_2Me_1^{z+} + z_1Me_2 = z_2Me_1 + z_1Me_2^{z+}$。

表33-28　25℃时水溶液中各电极的标准还原电极电位（电位序）（酸性溶液（$\alpha_{H^+}=1$））

电极	Mg/Mg^{2+}	Al/Al^{3+}	Ti/Ti^{2+}	Mn/Mn^{2+}	Cr/Cr^{2+}	Zn/Zn^{2+}	Cr/Cr^{3+}	Fe/Fe^{2+}	Cd/Cd^{2+}
$\varphi^{\ominus}/V$	-2.363	-1.662	-1.63	-1.180	-0.86	-0.763	-0.744	-0.44	-0.403
电极	Co/Co^{2+}	Ni/Ni^{2+}	Sn/Sn^{2+}	Pb/Pb^{2+}	Fe/Fe^{3+}	$H_2/2H^+$	Sb/Sb^{3+}	Bi/Bi^{3+}	As/As^{3+}
$\varphi^{\ominus}/V$	-0.30	-0.25	-0.140	-0.126	-0.036	0.000	+0.1	+0.2	+0.3
电极	Cu/Cu^{2+}	Co/Co^{3+}	Ru/Ru^{2+}	Cu/Cu^{+}	Te/Te^{3+}	$2Hg/Hg_2^{+}$	Ag/Ag^{+}	Rh/Rh^{3+}	Pb/Pb^{4+}
$\varphi^{\ominus}/V$	+0.337	+0.4	+0.45	+0.52	+0.56	+0.792	+0.799	+0.8	+0.80
电极	Os/Os^{2+}	Hg/Hg^{2+}	Pd/Pd^{2+}	Ir/Ir^{3+}	Pt/Pt^{2+}	Ag/Ag^{2+}	Au/Au^{3+}	Ce/Ce^{4+}	Au/Au^{+}
$\varphi^{\ominus}/V$	+0.85	+0.854	+0.987	+1.15	+1.2	+1.369	+1.50	+1.68	+1.68

置换过程还和动力学密切相关，即置换速度主要取决于下列因素：

（1）置换用金属粒度越小，比表面积越大，置换反应速度越快。

（2）温度升高、反应加快，对于电位负值较大的金属，往往使其在室温下反应很激烈，不需要加热；但对于电位较正的金属，为了置换完全通常都需要加热，有些还需要加热到沸腾。

（3）搅拌可促进物质交换，有利于置换过程进行。但用电位负值较大的金属置换时，因 H^+ 被大量置换而产生气体 H_2 激烈搅动溶液，则可不必再进行机械搅拌。

（4）在电位序上，位于 H_2 以前的金属（即电极电位为负值）能够置换 H^+ 而放出 H_2。故为了减少金属消耗，特别是在使用电位负值较大的金属时，应降低溶液酸度；而用正电位金属置换比它更正电位的贵金属时，则需要保持一定的酸度，否则置换难以进行。

（5）金属离子在溶液中的存在状态对置换结果有重大影响，如 Ir/Ir^{3+} 的电极电位为 +1.15 V，照理应该很容易被多种金属置换，但在氯化物酸性溶液中，铱通常以稳定的 H_2IrCl_6 形态存在，不仅 Zn 置换不完全，连电位更负的金属（如 Mg、Al）也很难彻底置换。

通常，用于置换的金属有铝、锌、铜、铁等。其中的锌、铝粉和 Zn－Mg 粉，可将溶液中除铱以外的贵金属全部置换出来（母液中贵金属质量浓度低于 0.2 mg/L）。但消耗量大且将溶液中的铜、镍、铁等一起置换，特别是其中的铜几乎可被完全置换，因此，当这些金属含量高时不宜使用，而改用铜、铁作置换剂；或先用铜置换贵金属，然后再用铁或锌置换铜。

（1）锌置换。在盐酸介质中，锌置换铂族金属的动力学研究及置换过程活化能测定值表明，30℃时铂族金属的置换顺序为：Rh > Pd > Pt≫Ru≫Ir；80℃时为：Pd > Rh > Pt≫Ru≫Ir。如金电解废液中，若含 Pt 1～5 g/L，Pd 3～10 g/L，就可用 Zn 置换其中的 Pt、Pd 及少量 Au。由于锌粉（或锌条、锌屑）对 Au、Ag、Pt、Pd 的置换效果较好（一般都能使废液贵金属含量降到废弃水平），操作方便、迅速，锌易于获得且价格不算贵，再加上置换产物中残存的锌很容易用稀酸浸出除去，因而常用于从大量溶液中置换回收低含量的贵金属。特别是在溶液中含铜等重金属离子较少且不含铱时，往往作为首选。

（2）铁置换。铁置换是一种较经济而简便的方法。置换用的铁可以是铁粉、铁丝、铁片、铁屑、海绵铁等，来源广、成本低，更适宜在工业上使用。用铁置换，可从成分较复杂的溶液中回收铂、钯，当溶液中铜含量较低时，所得金属纯度较高，回收率一般在 99% 左右；但铁置换不适用于稀有铂族金属的回收。

(3) 铜置换。铜置换贵金属反应的速度顺序一般为:Au > Pd > Pt > Rh≫Ir。

铜的电位比氢的电位正,不能与氢离子反应,因此,铜置换时溶液的酸度不发生变化,可返回作为浸出液使用。同时,因为铜不能置换电位比它负的常见贱金属(如 Fe、Ni、Co),从而可提高置换所得的贵金属产物品位。实际应用中,待置换液中的铜离子浓度已较高时,可用锌片置换,产出铜粉,并将此铜粉再用于置换铂族金属。根据这一原理,采用两步置换法可以从成分较为复杂的浸出液中置换得到高品位的贵金属精矿。例如,在处理成分为:Cu 8.18 g/L、Ni 42.62 g/L、Fe 9.24 g/L、Pt 0.075 g/L 和 Pd 0.13 g/L 的氯化液时,用直径为 6 ~ 8 mm 的废铜丝在酸度高于 3 mol/L 和 80℃ 的条件下置换 1 h,金、钯、铂置换率大于 99%,置换后的溶液贵金属质量浓度低于 0.2 mg/L,精矿贵金属品位可高达 40% ~60%。

33.6.2 化学沉淀法

化学沉淀法是指在溶液中加入能与贵金属离子形成难溶化合物的某种试剂,使贵金属从溶液中沉淀出来。此法应用成败的关键在于是否能够选择到理想的沉淀剂,除考虑经济效益外,尚需考虑下列因素:

(1) 沉淀剂应尽可能是特效的,以便获得较纯净的沉淀物;

(2) 形成的沉淀应具有较大颗粒,而且容易沉降、过滤和洗涤;

(3) 沉淀应是极难溶的,以便能够定量回收。

实际上,能够同时具备这些条件的沉淀剂并不多,因此,通常是争取在高回收率的条件下能够得到品位较高的贵金属富集物。

工业上通常采用的沉淀方法有:硫化物沉淀、硼氢化钠还原沉淀或者选用黄药等特殊沉淀剂,并可用共沉淀法回收溶液中的微量贵金属。

33.6.2.1 含硫化合物沉淀

常用 Na_2S 和 H_2S 作沉淀剂,使铂族金属离子生成不溶性的硫化物。这些硫化物沉淀的完全程度遵循下列顺序:$PdS > OsS_2 > Ru_2S > PtS_2 > Rh_2S_3 > Ir_2S_3$,特别是其中的钯,通常都能够被定量沉淀。一些含硫的有机试剂,如硫脲、黄药等也能选择性沉淀某些贵金属。

硫化钠稀溶液在室温下就可以使溶液中的钯(II)离子以 PdS 形态定量沉淀。但由于钯硫化物沉淀很细、难以沉降、过滤也比较困难,故工业上多采用锌置换回收。

硫脲是能将铂族金属定量沉淀并与大量贱金属分离的一个组试剂。在含有贵金属的硫酸溶液中加入硫脲晶体,加热待硫脲溶解后,溶液先形成黄色或红色的铂族金属与硫脲的配合物;继续加热,随着溶液中水的蒸发、酸度的增加,溶液的颜色逐渐变深,最后析出棕黑色的硫化物沉淀,析出温度分别为:Rh 150 ~ 170℃,Pt、Pd 190 ~ 200℃,Ir 180 ~ 190℃,Ru 120 ~ 140℃,Os 180 ~ 200℃。此法虽然在化学分析中常用,但工业上仍然主要是因为固液分离困难而较少应用于从稀溶液中回收贵金属。

黄药是一种广泛用于有色金属浮选的捕收剂,属于含硫有机化合物。黄药能够与多种金属离子生成溶度积很小的乙基黄原酸盐,沉淀的完全程度通常由该沉淀的溶度积判断。某些金属的乙基黄原酸盐溶度积数据为(X 代表乙基黄原酸根 $C_2H_5OCSS^-$):FeX_2 8×10^{-8},AgX_2 8.5×10^{-19},CuX_2 5×10^{-20},AuX_3 6×10^{-30},PdX_2 3×10^{-43}。

由上列数据可知,乙基黄原酸钯的溶度积远小于铁、银、铜的乙基黄原酸盐,因此,可应

用于从银电解液中沉淀铂、钯。在80～85℃时，往银电解液（含 Pt 0.092 g/L、Pd 0.42 g/L）中加入理论量110%的丁基黄药，pH=0.5～1，强烈搅拌1 h，铂、钯沉淀率达99%，银沉淀率低于2.3%。工业用黄药价廉、易得、沉淀效果好，特别是沉钯很完全；但黄药遇酸时容易分解，有难闻的臭味逸出，往往使操作人员难以忍受。

33.6.2.2　还原沉淀

用还原剂处理含有贵金属离子的溶液，可沉淀析出贵金属。常用的还原剂有低价金属及酸根离子，较强的还原剂（如水合肼、硼氢化钠等）可以比较彻底地还原沉淀铂族金属。

很多低价的金属及酸根离子可以将溶液中的贵金属离子还原为金属、沉淀分离，如蚁酸根离子可以沉淀钯、铂：$Pd^{2+} + HCOO^- \longrightarrow Pd\downarrow + H^+ + CO_2\uparrow$，$Pt^{4+} + 2HCOO^- \longrightarrow Pt\downarrow + 2H^+ + 2CO_2\uparrow$，并已用于从金电解精炼的废电解液中沉淀分离出金和铂族金属。1965年，加拿大（蒙特利尔）铜精炼厂就采用此工艺回收废电解液中的金和铂、钯。

水合联胺也称作水合肼（$N_2H_4 \cdot H_2O$），是一种强还原剂。在碱性介质中还原电位为 -1.16 V，还原性很强，常在湿法冶金中用于重有色金属和贵金属的提纯、回收。在酸性介质中，水合肼以 $N_2H_5^-$ 离子状态存在，还原电位为 0.23 V，虽然比碱性介质中的还原能力弱得多，但对于金、铂仍然具有十分明显的还原效果。当溶液中同时并只含有金和铂两种贵金属时，只要技术上掌握得当，还可以逐次将金和铂分别还原回收。如含有金和铂的废王水溶液，可先在酸性介质中还原回收金，使铂仅还原为 H_2PtCl_4，仍保留在溶液中；再调整介质为碱性，进一步将 H_2PtCl_4 还原为金属，铂的还原析出率可高于99.8%。

硼氢化钠（SBH）的分子式为 $NaBH_4$。作为商品，SBH 有三种形态：（1）纯度为98%的粉末状 $NaBH_4$ 制品；（2）由粉末加工成形的锭剂；（3）赛西普 - Vensil，为含 $NaBH_4$ 12%、NaOH 40%、H_2O 48%的液体制剂。硼氢化钠具有很强的还原性，400℃分解，在碱性溶液中很稳定，在中性溶液中易分解，在酸性溶液中迅速分解，粉末状产品有极强的吸湿性。在日本，经研究开发后，该技术已经应用于从含贵金属的废镀液、废定影液等各种废液中回收贵金属，也可应用于从多种冶金溶液中回收铂族金属。

33.6.3　离子交换和吸附

金是所有金属中最先利用离子交换剂进行工业回收的金属。铂族金属在氯化物溶液中易于生成稳定的氯配合阴离子，通式为 $[MCl_x]^{n-}$，但在一定条件下也能以水合阳离子存在，都可以采用离子交换和吸附工艺予以回收。对此将在第35章中详细介绍，故这里仅简要介绍能从稀溶液中回收微量铂族金属的螯合树脂和萃淋树脂。

螯合树脂中，如 P951 树脂（核工业北京化工冶金研究院产品）可从 1.0 mol/L HCl 介质中定量萃取铂，而 Cu、Ni、Fe、Pb 等贱金属都以阳离子形态存在，不被吸附而有效分离，吸附的铂用少量 20% $HClO_4$ 就可完全洗脱。以大孔聚乙烯树脂、乙二胺和乙酐为原料，两步反应合成的聚乙烯乙酰胺螯合树脂可以从 HCl 溶液（pH=0～3）中选择性吸附 $AuCl_4^-$、$PtCl_6^{2-}$、$IrCl_6^{2-}$、$PdCl_6^{2-}$ 而不吸附贱金属，吸附容量为：Au 314 mg/g、Pd 82 mg/g；吸附的 Au、Pd 可用5%硫脲溶液洗脱，但 Ir、Pt 难洗脱。合成的聚丙烯腈 - 氨基硫脲（PAN - YSC）树脂，对 Rh^{3+}、Ru^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+} 的吸附容量分别为：82.7 mg/g、239.7 mg/g、7430 mg/g、8417 mg/g，分

配系数为 $1.30\times10^4\sim4.07\times10^5$ mL/g。常见金属离子存在时，可在较宽的酸度范围内对 Rh^{3+}、Ru^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+}有出色的选择性。用刚果红离子缔合负载树脂分离 Rh、Ir、Pt、Pd、Au 时，贵金属回收率高于95%。

萃淋树脂已开始应用于化学分析。在工业上，对于浓度低、体积大、在经济上不宜选用液－液萃取法处理的料液，萃淋树脂吸附将有可能成为有前景的研究方向之一。如合成硫醚型萃淋树脂，在一定酸度下，对含 200 mg/L Pd^{2+} 的溶液，钯吸附率达 98.6%；用硫脲作淋洗剂，淋洗 15 min，Pd^{2+} 被完全洗出。也可用 N235 萃淋树脂从低浓度铂溶液中吸附铂。工业氧膦类萃取剂固化所得的萃淋树脂 CL－5401，可从盐酸和盐酸及硫酸的混合酸中吸萃贵金属，当酸度为 0.1～7 mol/L 时，Au、Pt、Pd 的吸萃率皆高于99%，Ir^{4+} 吸附率高于98%；贱金属 Cu、Ni 等不被吸萃，Fe 被部分吸萃，吸萃的贱金属都可淋洗除去，因而特别适用于从含大量贱金属的溶液中回收贵金属。DBC 萃淋树脂可在酸性介质中吸萃 Pd^{2+}，在 1～4 mol/L 酸度范围内，吸萃率高于90%（为了分离贱金属，酸度应低于2 mol/L），解吸液采用2%中性硫脲溶液。

33.7 元素硫的分离

33.7.1 热滤及减压蒸馏脱硫

在分离富集过程中，常会碰到含有大量元素硫的中间物料，如镍高锍电解所得阳极泥、浓硫酸浸煮渣、含硫物料的高酸度加压浸出渣等，通常需要先将元素硫分离后再使贵金属进一步富集。分离元素硫最简单的方法是：利用元素硫在 125～158℃ 间具有很低黏度（0.096～0.079 Pa·s，接近于水）的特性，趁热过滤，使硫与固体物料相分离。加拿大国际镍公司汤普森精炼厂曾用此法，将经筛分和洗涤后的镍高锍电解阳极泥（含元素硫约95%）用装有过热蒸汽蛇形管的加热槽熔化后，在蒸汽保温（137℃）的凯利压滤机中过滤（过滤介质为不锈钢筛网），脱硫率约90%，典型的滤饼含硫约59%，Ni、Co 合计含量为18%，Cu 为2.6%，贵金属富集约50倍。金川冶炼厂在用热滤法处理镍高锍电解阳极泥时，系统考查了下列主要影响因素：

（1）元素硫含量。脱硫用热滤法，实质上就是固、液相的简单机械分离，故脱硫率和渣率主要取决于阳极泥中固体物料和热滤渣中的液相（硫）物料含量。

因此，应先剔除（过筛）阳极泥中的残极，并洗涤除去其中的可溶性硫酸盐，如硫酸镍、硫酸钠等。试验确定，处理含元素硫 80.67% 的未洗阳极泥，渣率约为40%；而经充分洗涤后的热滤渣，元素硫含量达91%，渣率则降至18.5%。在过滤条件相同时，阳极泥含硫率与渣率成反比关系，见图 33-38。

（2）滤饼厚度。用抽空吸滤法分离时，渣中含硫量、渣率都随滤饼厚度的增加而加大，且脱硫率降低，见图 33-39。

另外，由于水的汽化潜热很大，在100℃时约为元素硫熔化潜热的80倍（汽化潜热分别为2257 kJ/kg 和29 kJ/kg），故物料含水量高将大大延长熔化时间。因此，为了提高熔化槽效率，应事先充分干燥脱水，使含水率不高于5%。

金川冶炼厂镍高锍电解阳极泥热滤脱硫率为82%～87%，渣率为18%～23%，贵金属富集约5倍，硫中不含贵金属，可直接出售。

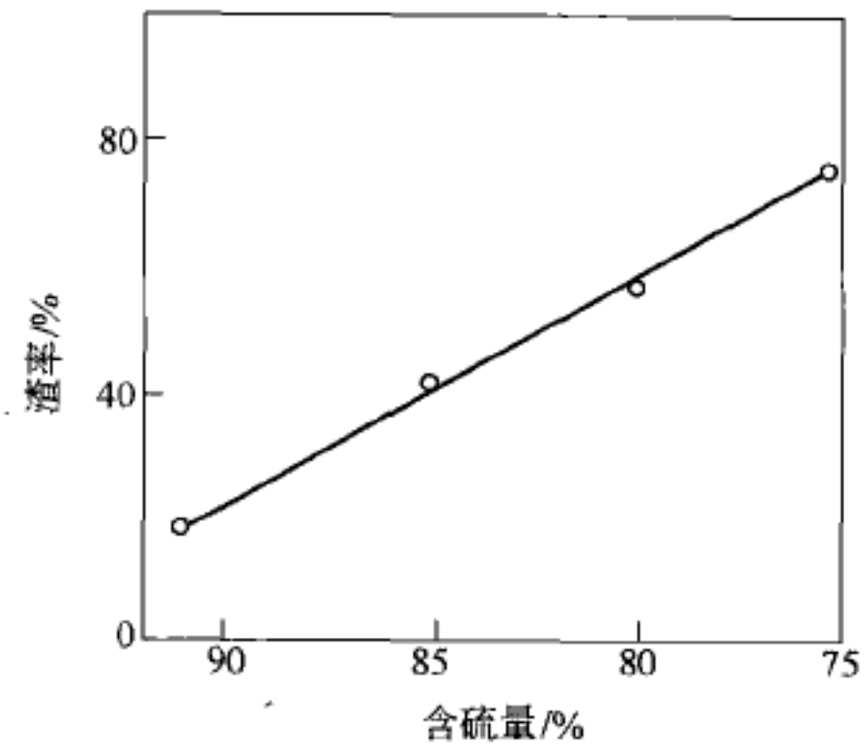


图 33-38　阳极泥中含硫量与热滤渣率的关系(135 ~ 140℃,真空抽滤)

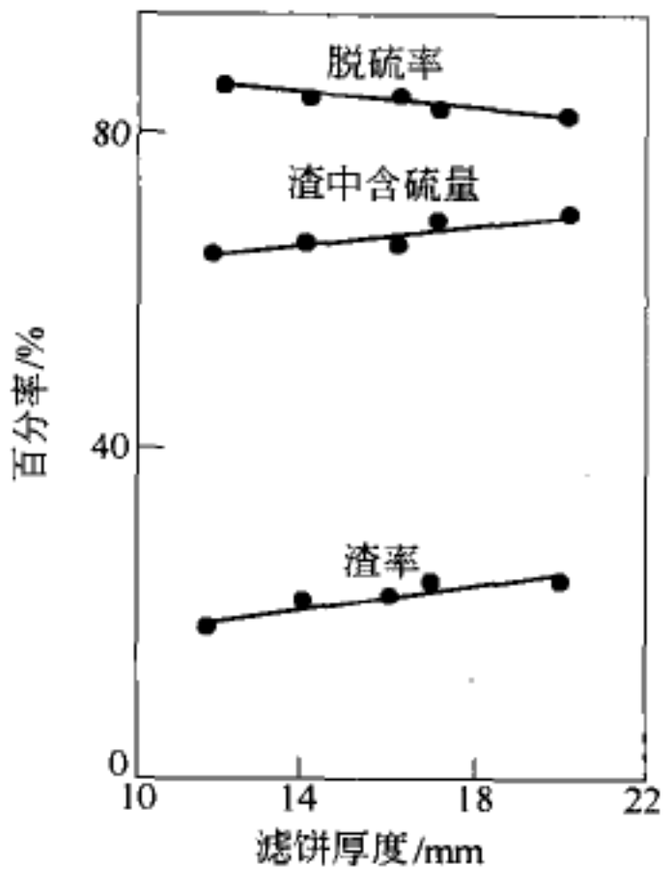


图 33-39　滤饼厚度对热滤效果的影响

热滤渣,含硫仍高于 50%,需进一步脱除。如成分为:S 57.35%(其中单体硫 52.02)、Cu 3.49%、Ni 9.67%、Fe 1.20%、Si 0.56%,Au 及铂族金属品位为 110.78 g/t 的热滤渣,采用减压蒸馏法处理,550℃保温蒸馏 60 min,按元素硫计算的脱硫率为 92.5%,脱硫渣渣率为 33.9%,贵金属富集 2.95 倍。脱硫渣 1150℃时熔化,使锍和脉石(渣)分离,高锍中贵金属品位高于 550 g/t,再富集 5 倍,直收率高于 99%,Cu、Ni 直收率高于 98.5%。

33.7.2　湿法脱硫

含有大量元素硫的物料采用热滤除去大部分元素硫后,热滤渣中仍含硫 50% ~67%,可采用浸出或萃取的方法进一步脱硫。

(1) 硫化铵脱硫。元素硫可以与硫化铵生成多硫化铵 $(NH_4)_2S_x$ 而溶解(式中 $x=1\sim9$)。多硫化铵加热(95℃)分解为 S、NH_3、H_2S,元素硫沉积于容器底部;NH_3 和 H_2S 在冷凝时可再生成多硫化铵,返回使用。硫化铵臭味大、操作条件不好,又不能直接得到商品硫,还造成贵金属分散,因此未用于生产。

(2) 煤油脱硫。煤油能溶解元素硫(如 120℃时溶解度为 10%),且溶解度随温度的升高而增大(见图 33-40)。利用此特性,可先加温溶解,与不溶物分离后降温(室温,溶解度降为 0.7%)使硫析出,煤油可返回使用。

金川冶炼厂硫化镍电解阳极泥曾用此法做过试验,考查了温度(见图 33-41)、液固比(见图 33-42)、返油使用次数(见图 33-43)对脱硫率的影响。选用液固比为 7.25 ~8、升温至 120℃进行液固分离,对硫化镍电解阳极泥进行两级浸出,总脱硫率可达 97%,脱硫后贵金属富集了 8 ~9 倍。固液分离最好用压滤,以减少煤油的挥发损失。

煤油脱硫可基本上除去全部元素硫,而且反应快,不造成贵金属分散。但煤油易燃、易爆,对设备、操作的安全要求较高,再加上脱硫渣中残留的煤油需用燃烧或其他方法处理,考虑到和下步氧压酸浸的衔接可能存在安全问题,未在生产上应用。

(3) 四氯乙烯脱硫。四氯乙烯(C_2Cl_4)对硫的溶解度随温度升高而剧增,温度为 30℃、80℃、90℃、100℃时,硫的溶解量测定值分别为 30 g/L、147 g/L、220 g/L、365 g/L。

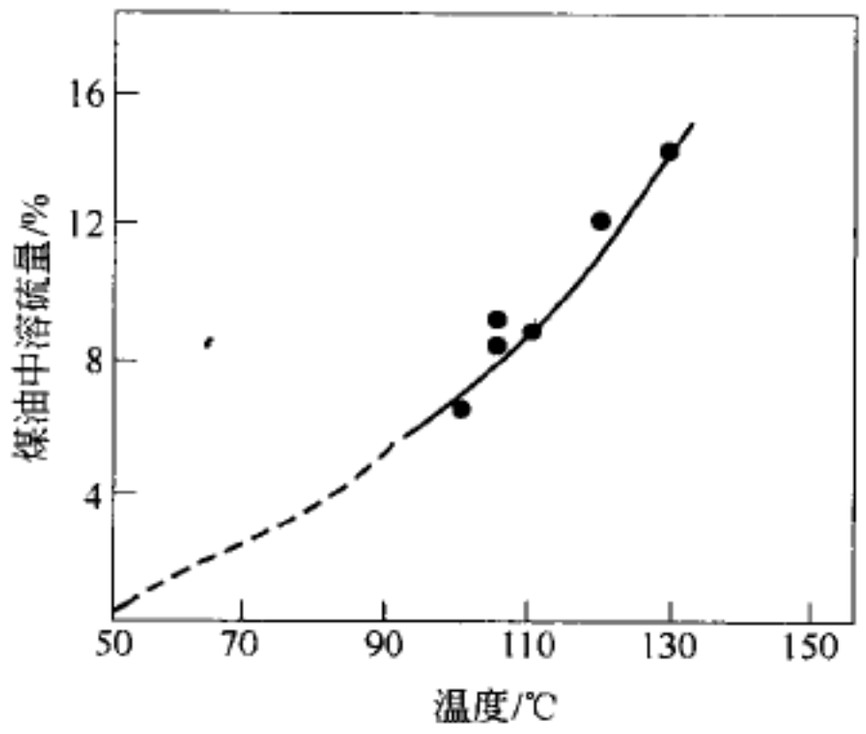


图 33-40 煤油对硫的溶解度与温度的关系

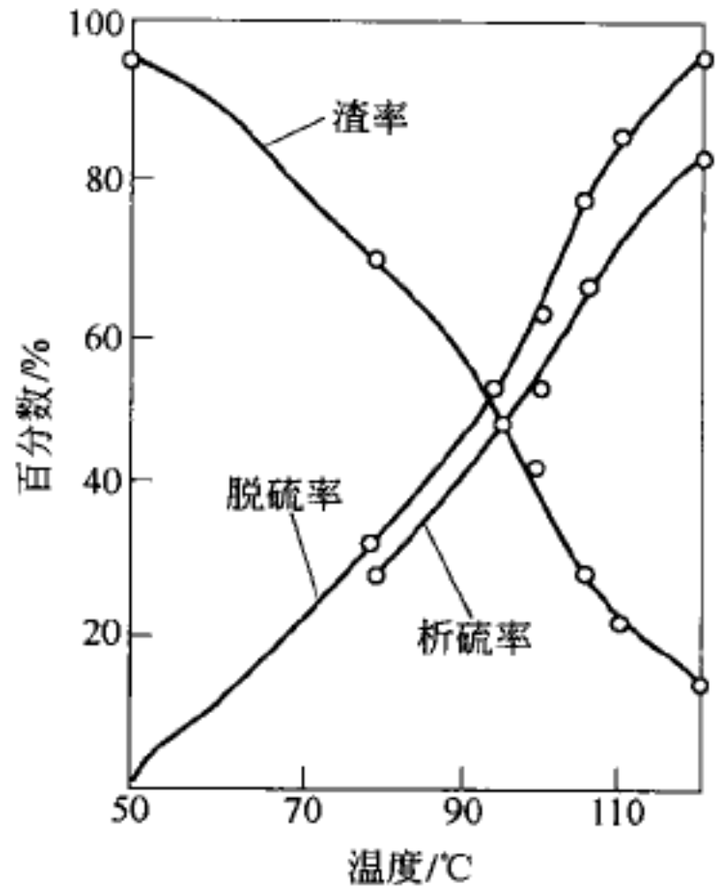


图 33-41 温度对煤油脱硫率的影响(液固比为 8,1 h)

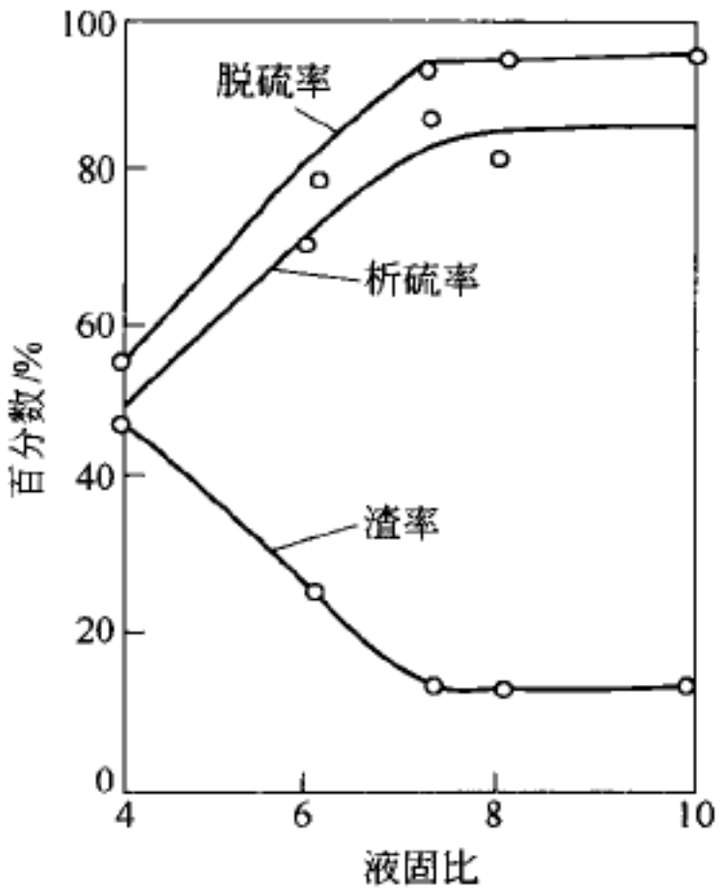


图 33-42 液固比对煤油脱硫率的影响(120℃,1 h)

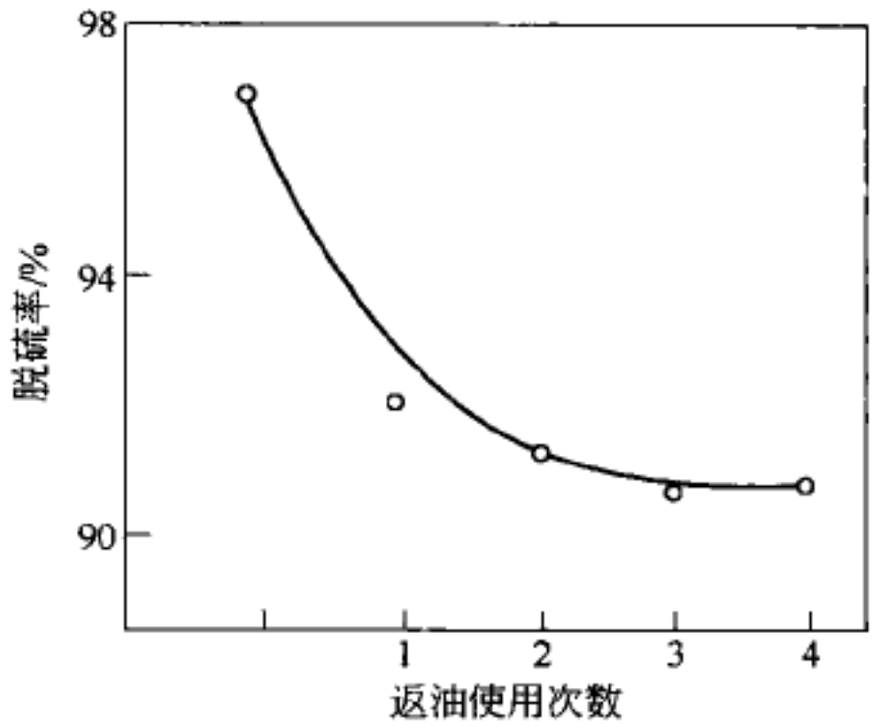


图 33-43 返油使用次数与脱硫率的关系(120℃,液固比为 8,1 h)

该方法曾用于铜镍合金单独处理流程中,脱除浓硫酸浸煮渣中的元素硫。对含硫 80% 的物料,处理条件为:液固比为 5,90 ~ 95℃ 条件下两次溶解、过滤,硫可脱除 98% 以上。但四氯乙烯易挥发、消耗量大、价格较贵、成本高,在工业上使用时需采用密封设备,材质常用搪瓷及不锈钢,密封用四氟乙烯或铅垫圈,因此还不如用煤油脱硫。

33.8 低镍锍湿法浸出

低镍锍吹炼氧化除铁虽是通用技术,但在生产规模较小时,因为达不到自热氧化吹炼所需要的规模而难以实施。由于其他原因不适于采用吹炼氧化除铁技术时,可以选择湿法冶金工艺处理。

20 世纪 50 年代，苏联曾针对某些成分的低锍研究过电化溶解技术，分离为镍铁溶液、海绵铜和富集了贵金属的阳极泥，但此法周期长、残极率高，贵金属富集效果并不好，而未能进一步发展和应用。

20 世纪 80 年代，美国针对斯蒂尔瓦特浮选精矿（铜镍品位低）曾研究过熔炼低锍－选择性浸出方案。浮选精矿成分为：Cu 1.4%、Ni 2.1%、Fe 10.6%、S 7.2%，Pt 114 g/t、Pd 253 g/t、Au 17 g/t。按 $m_{浮选精矿}:m_{氟石}:m_{石灰}:m_{石英}\approx150:5.5:11:5.5$ 配料制粒（加入氟石和石灰是为了使炉渣熔点降至 1300℃以下），在电炉中熔炼（1300～1350℃），低锍产率约 16%，可回收约 95% 的镍、铜及贵金属。低锍中 $w(FeS)>80\%$，其余为 Cu_2S、Ni_3S_2，铂族金属品位提高至约 0.2%。曾对以下三个方案进行比较：（1）低锍用硫酸浸出镍、铁硫化物—$FeCl_3$ 浸出铜硫化物—分离元素硫；（2）硫酸化焙烧—硫酸浸出贱金属；（3）低锍硫酸浸出镍铁—焙烧浸出铜。其中，方案（3）比较合理，即将低锍磨细至 -0.074 mm 者占 90%，用 2 mol/L 硫酸（液固比为 9～10）浸出镍、铁；过滤后的浸出渣在 330～400℃时硫酸化焙烧，用 0.2 mol/L 稀硫酸在常温常压下浸出铜；过滤后获得粗贵金属精矿。各段物料成分见表 33-29。

表 33-29　低锍湿法分离贵、贱金属工艺的物料成分变化

物料名称	贵金属/g·t^{-1}				贱金属/%			
	Pt	Pd	Au	合计	Cu	Ni	Fe	S
浮选精矿	114	252.9	17.1	384	1.4	2.1	10.6	7.2
低　锍	471	1290	83	1844	7.5	10.5	53	31.5
炉　渣	5	11	0.6	16.6	0.1	0.1		
一段浸出液	未　测　出				<0.1	12	56	
一段浸出渣	0.5①	1.18①	0.07①	1.75①	66	<1	<1	
焙烧浸出渣	6.1①	20.4①	0.64①	27.14①	10.2	0.19	0.44	—

① 数据单位为%。

由表 33-29 知：铂族金属富集约 700 倍，可产出 Pt、Pd、Au 品位≈27.14% 的粗精矿，进一步分离铜、硫及其中夹带的硅酸盐等杂物后，即可获得高品位的铂族金属精矿。试验结果说明，此工艺分离富集铂族金属是很有效的。但低锍直接酸浸所得的镍溶液，Fe^{2+} 质量浓度高达 56 g/L，约为镍的 4.7 倍，因此，有效分离铁和保证 Ni、Co 的高回收率是此法能否工业应用的关键。对此，重有色冶金中分离大量铁离子的实用技术可供借鉴，如结晶分离硫酸亚铁（$FeSO_4\cdot7H_2O$ 和 $FeSO_4\cdot H_2O$）、水解沉淀（采用高温高压下氧化为赤铁矿沉淀、水解针铁矿沉淀、黄铁矾沉淀这三种方法得到的沉淀，都易于过滤分离）以及用 P204 萃取除去 Fe、Cu、Zn 等杂质的工艺等，可结合实际情况选用。

33.9　制取铂族金属精矿的典型工艺

制取铂族金属精矿已用于工业生产，经证明有较好效果的典型工艺流程可分为如下几大类：

（1）从硫化铜镍矿中提取铂族金属精矿。铂族硫化铜镍矿石是当前世界铂族金属的最

主要来源，矿石通常含铂族金属较高，并以回收铂族金属为主要目的。通常采用的工艺是：精矿经过造锍熔炼、吹炼，再从高锍中提取铂族金属精矿，如以南非铂矿石为原料进行生产的吕斯腾堡铂矿公司采用的工艺流程（见图33-44）、英帕拉铂矿公司生产工艺流程（见图33-18），因矿石含铂族金属较高，使获得铂族金属精矿的工艺流程较为简单。

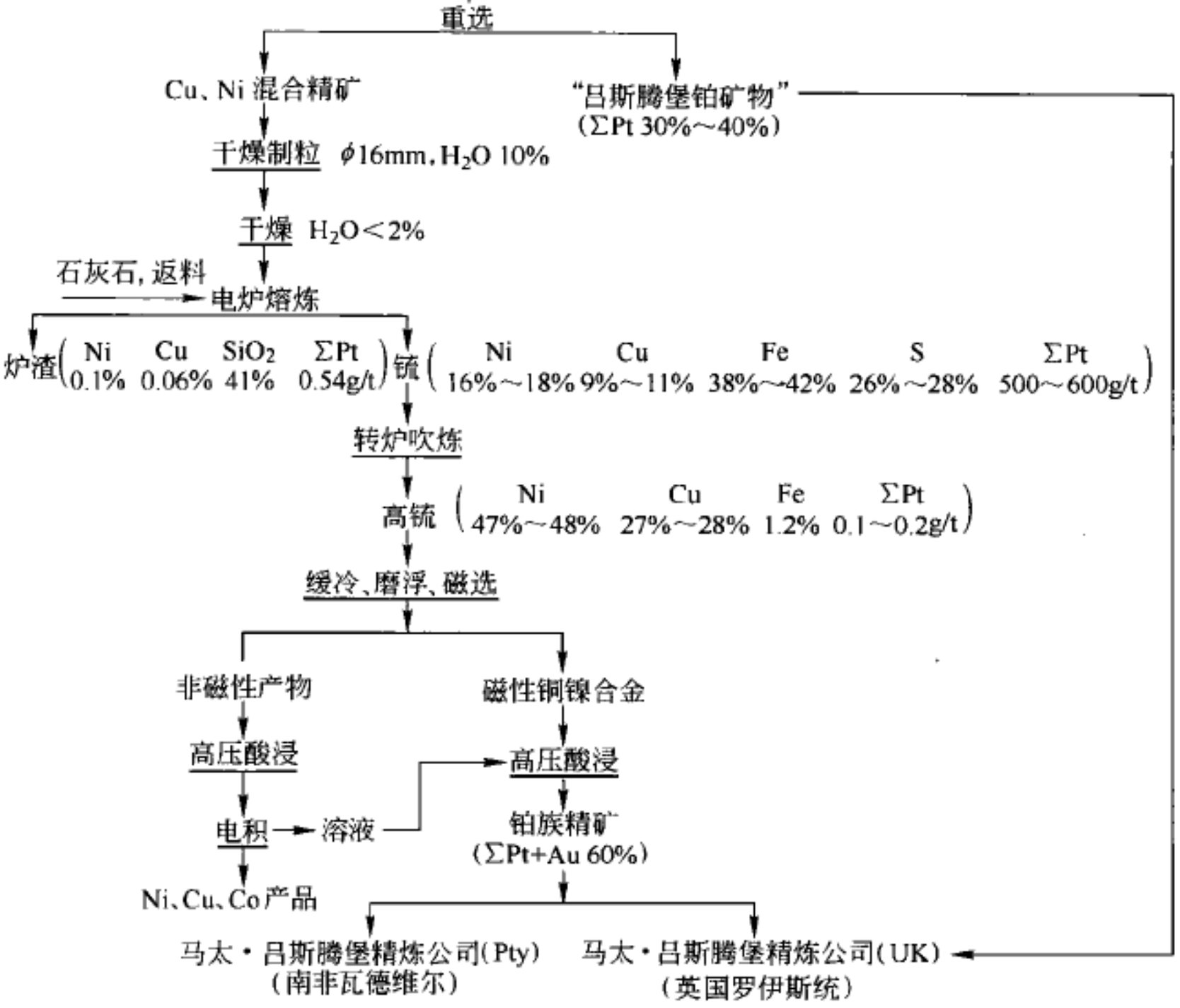


图33-44 南非吕斯腾堡铂矿公司提取铂族金属精矿的工艺流程

吕斯腾堡铂矿公司通过重选就可以获得含铂族金属30%～40%的精矿，直接送往精炼厂；浮选精矿通过造锍熔炼、吹炼获得高锍；经磨、浮、磁选，产出富集了绝大部分铂族金属和金的磁性铜镍合金；经高压酸浸除去大部分贱金属后，即可得含铂族金属和金达60%的铂族金属精矿。

英帕拉铂矿公司斯普林精炼厂不采用磨、浮而直接用三段加压浸出工艺处理铜镍高锍（含铂族金属约0.125%，Ni、Cu合计约80%），产出品位约20%的粗铂族金属精矿，再经过焙烧、稀酸浸出富集，即可获得铂族金属和金品位高于45%的贵金属精矿。

美国斯蒂尔瓦特铂钯矿的铂、钯品位比南非铂矿高，因而其浮选精矿（含铂族金属约300 g/t）硫化熔炼产出的铜镍锍含铂族金属可高达约0.2%，即和吕斯腾堡铂矿公司产出的高锍品位相当。故采用直接处理铜镍锍的方案，即硫酸浸出镍、铁—硫酸化焙烧（330～400℃）—浸出（0.2 mol/L稀硫酸两段浸出）铜的工艺流程，可获得含Pt、Pd约26.5%的贵金属精矿（尚含约0.64%的Au），经进一步分离铜、硫及夹带的硅酸盐后，即可获得高品位

贵金属精矿。

（2）从含铂族金属的硫化铜镍矿中提取铂族金属精矿。加拿大萨德伯里镍矿虽含铂族金属品位较南非铂矿石低，但它是世界上第一个工业开采的含铂族金属硫化铜镍矿，并在20世纪30～50年代成为世界铂族金属的主要供给者。其特点是在生产镍的同时回收铂族金属，即以镍的生产工艺流程为主。

由于矿石中铂族金属品位较低，从高锍中提取铂族金属的工艺过程必然要复杂一些，并已经过多次改进。其中，铜崖冶炼厂采用磨、浮分离工艺流程（见图33-7），分选出铜镍合金及硫化镍精矿。一次铜镍合金经二次硫化熔炼、磨、浮得到二次合金（含铂族金属0.4%～0.5%），电解精炼可得富集了铂族金属的阳极泥；硫化镍精矿经电解精炼产出的阳极泥经熔炼、二次电解精炼，所得的二次阳极泥和二次合金电解阳极泥合并，经酸处理除贱金属，获得品位约45%的铂族金属精矿；也有的用羰基法精炼，羰基化残渣（含铂族金属约4%）经熔炼贵铅、灰吹、硫酸处理获得铂族金属精矿。所有的铂族金属精矿送英国的阿克统精炼厂处理。富集提取铂族金属精矿的工艺流程见图33-45。

加拿大鹰桥镍矿公司采用湿法处理，主要是采用选择性氯化分离镍、铁，通过硫酸化焙烧、浸出除铜，浸出滤渣经过电炉熔炼可得到含铂族金属约0.12%的硫化物，与南非高品位高锍（含铂族金属约0.15%）合并，经氯气选择性氯化等工艺处理后获得铂族金属精矿，其工艺流程见图33-46与图33-47。汤普森精炼厂从阳极泥中提取铂族精矿工艺流程见图33-48。

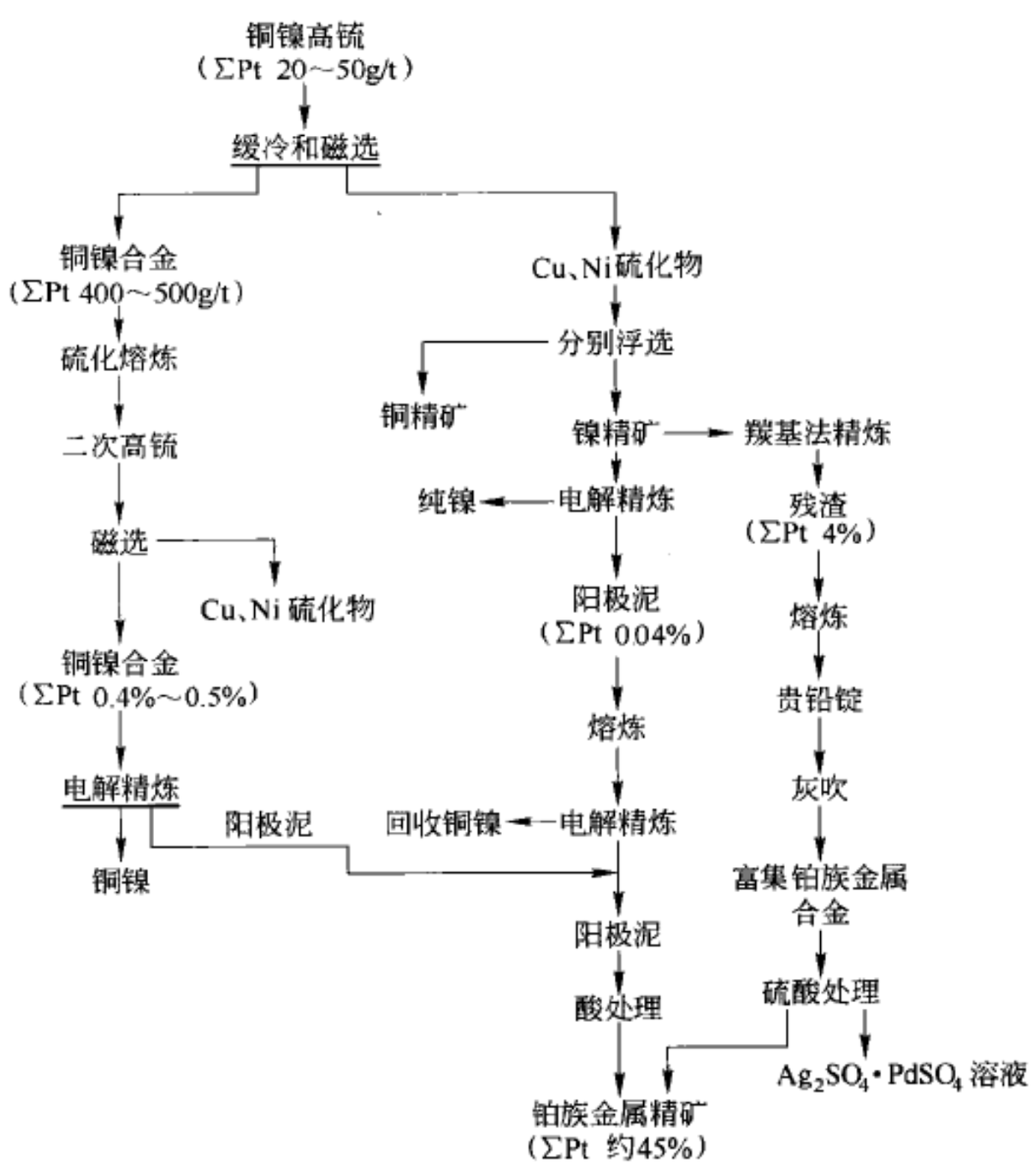


图33-45　从加拿大萨德伯里镍矿提取铂族金属精矿的工艺流程

金川公司冶炼厂硫化镍矿石中的铂族金属品位比加拿大萨德伯里镍矿石更低，因而提取铂族金属精矿的过程更长、难度更大。20世纪60年代，该厂从硫化镍电解阳极泥中提取铂族金属，其含量仅为80～120 g/t，仅相当于南非浮选所得的硫化铜镍精矿，略高于加拿大铜镍高锍，需采用更加冗长的提取工艺流程才能获得铂族金属精矿。

金川公司冶炼厂采用的主要工艺有：硫化镍电解阳极泥经过热滤脱硫、焙烧熔铸、电溶得到二次阳极泥，其中的铂族金属含量提高到0.2%～0.7%，但分散损失严重，特别是稀有铂族金属的实收率仅为约50%；二次阳极泥再经过硫酸化焙烧、浸出脱除铜和银，经氯化焙烧、浸出（后改为水溶液氯化）除去贱金属后，得到含铂、钯、金约60%的贵金属精矿，工艺流程见图33-49。该厂还研究提出了一个以加压浸出为核心的工艺流程，见图33-50，新工艺

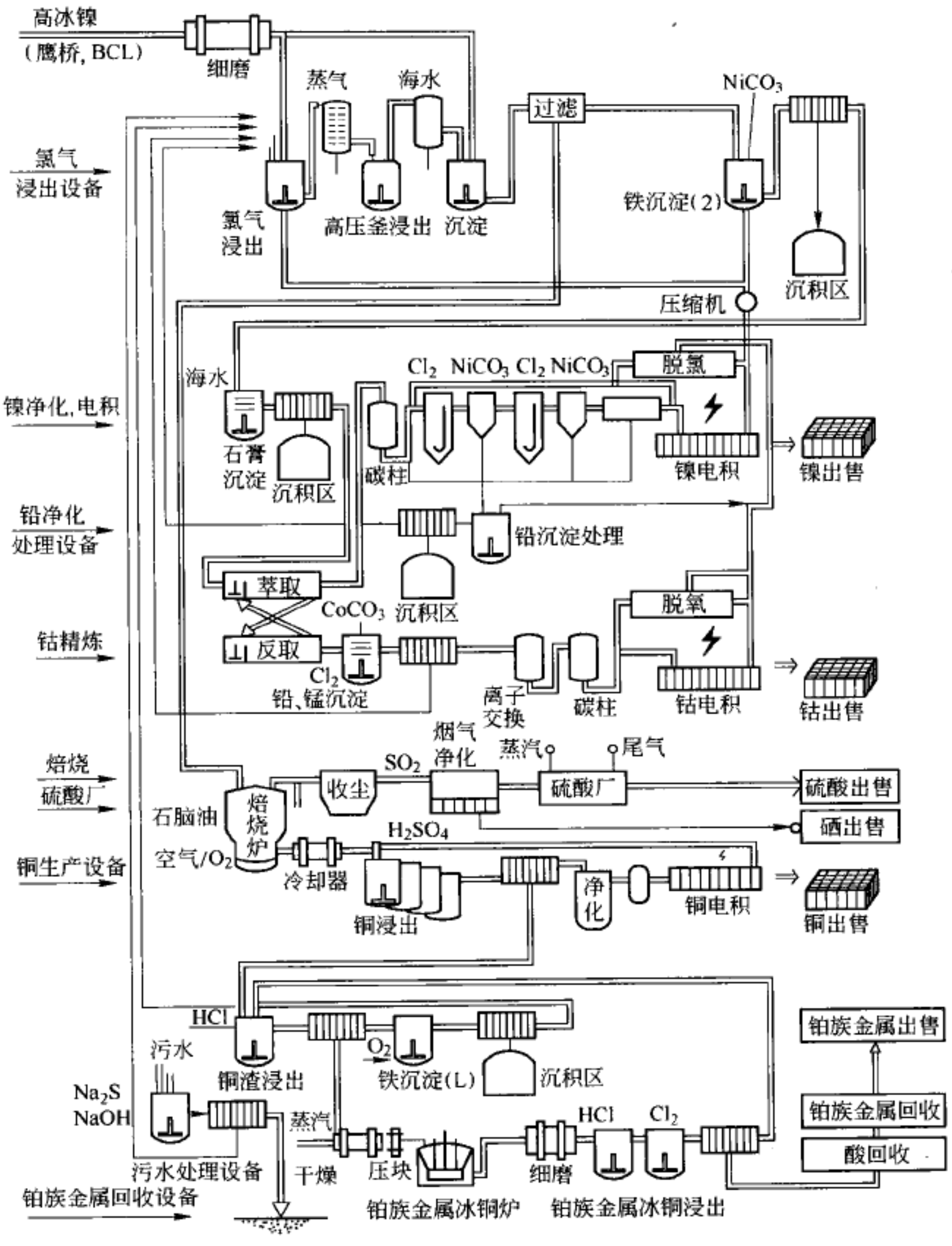


图33-46 加拿大鹰桥镍矿公司提取贵金属精矿的工艺流程1

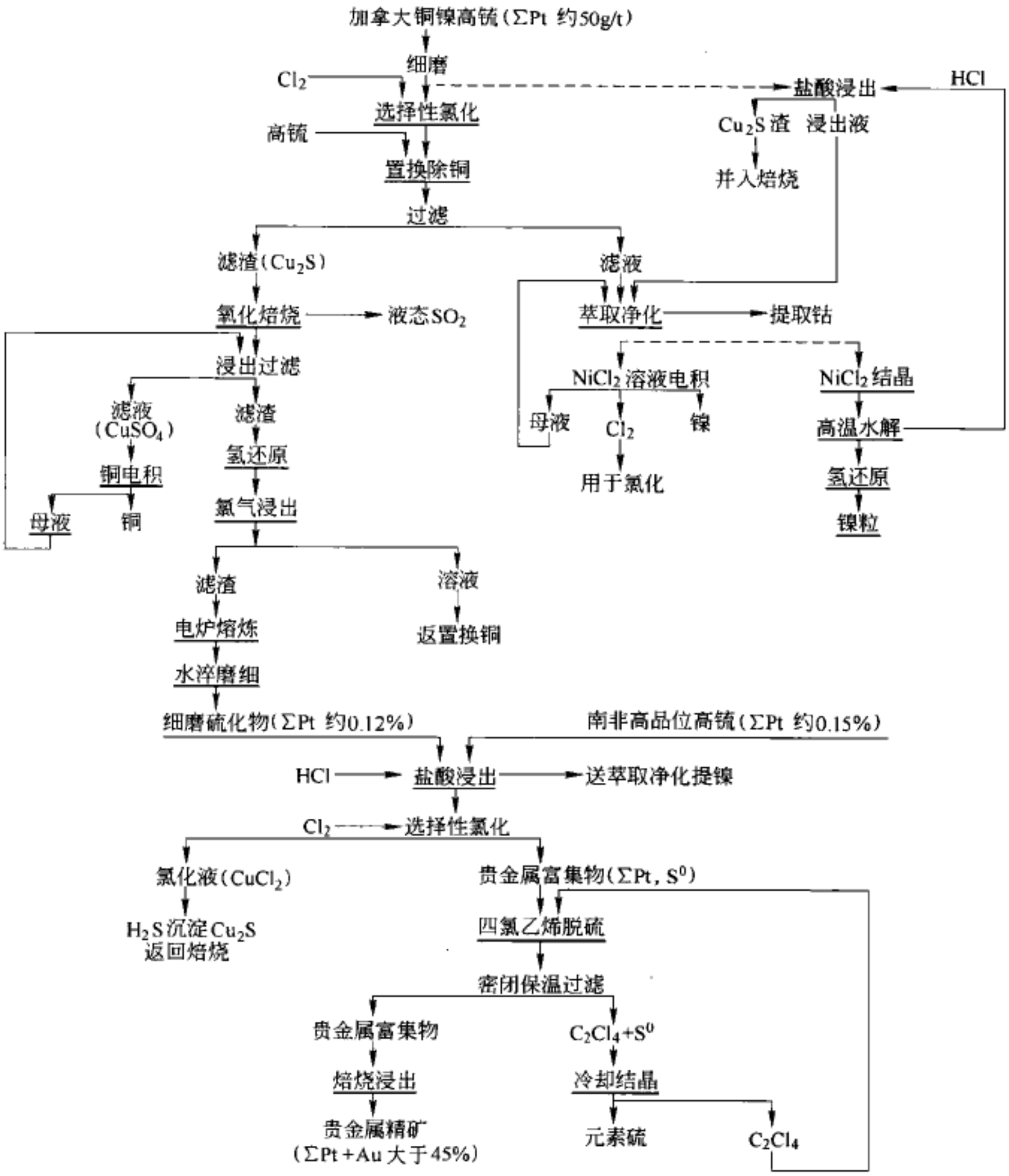


图 33-47 加拿大鹰桥镍矿公司提取贵金属精矿的工艺流程 2

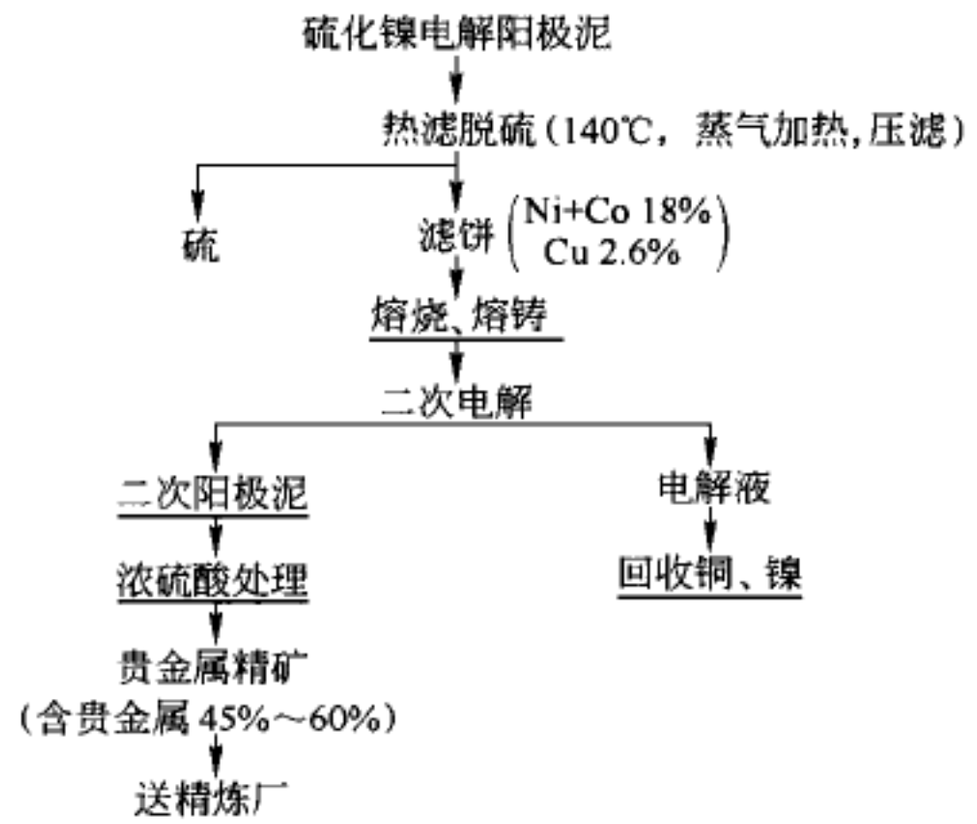


图 33-48 加拿大汤普森精炼厂从阳极泥中提取铂族精矿的工艺流程

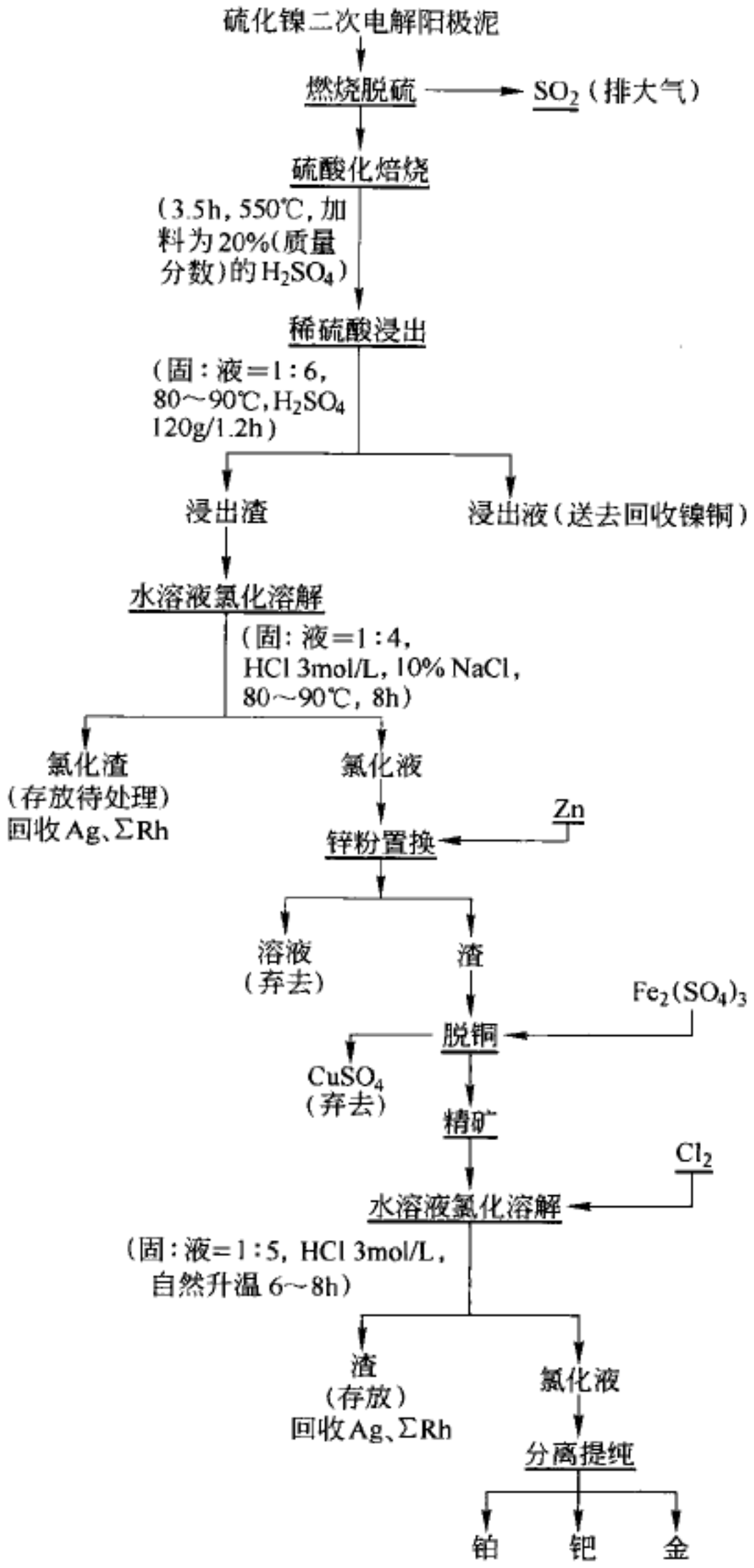


图 33-49 金川冶炼厂从硫化镍电解阳极泥中提取铂族精矿的工艺流程

（Σ Rh 代表 Rh、Ir、Os、Ru）

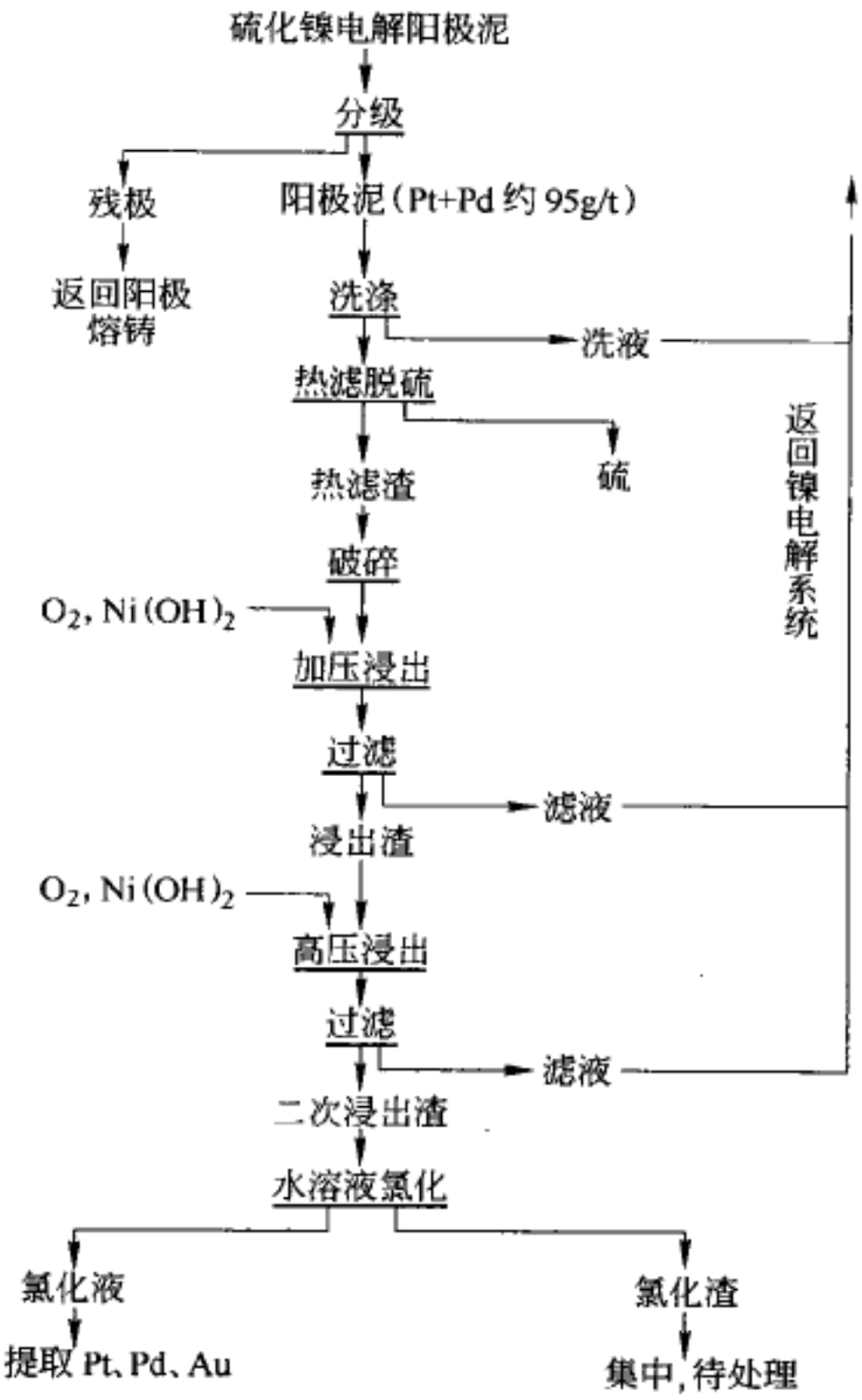


图 33-50 金川冶炼厂硫化镍电解阳极泥加压浸出提取铂族精矿的工艺流程

的各种技术指标都明显优于原工艺，但因国内工业生产应用高压技术的经验不足及已提出改为铜镍合金单独处理而未用于生产。

1972 年以后，金川公司冶炼厂为了更有效地回收铂族金属，研究改为由磨、浮铜镍合金提取铂族金属精矿，所得贵金属富集物含贵金属约 5%，原则工艺流程见图 33-51。因贵金属富集物含贵金属品位较低，直接移交精炼工序处理效果不好，而后改为将铜镍合金再硫化熔炼、磨、浮，所得的二次铜镍合金经一系列处理可获得含铂族金属高于 10% 的贵金属精矿，工艺流程见图 33-52。

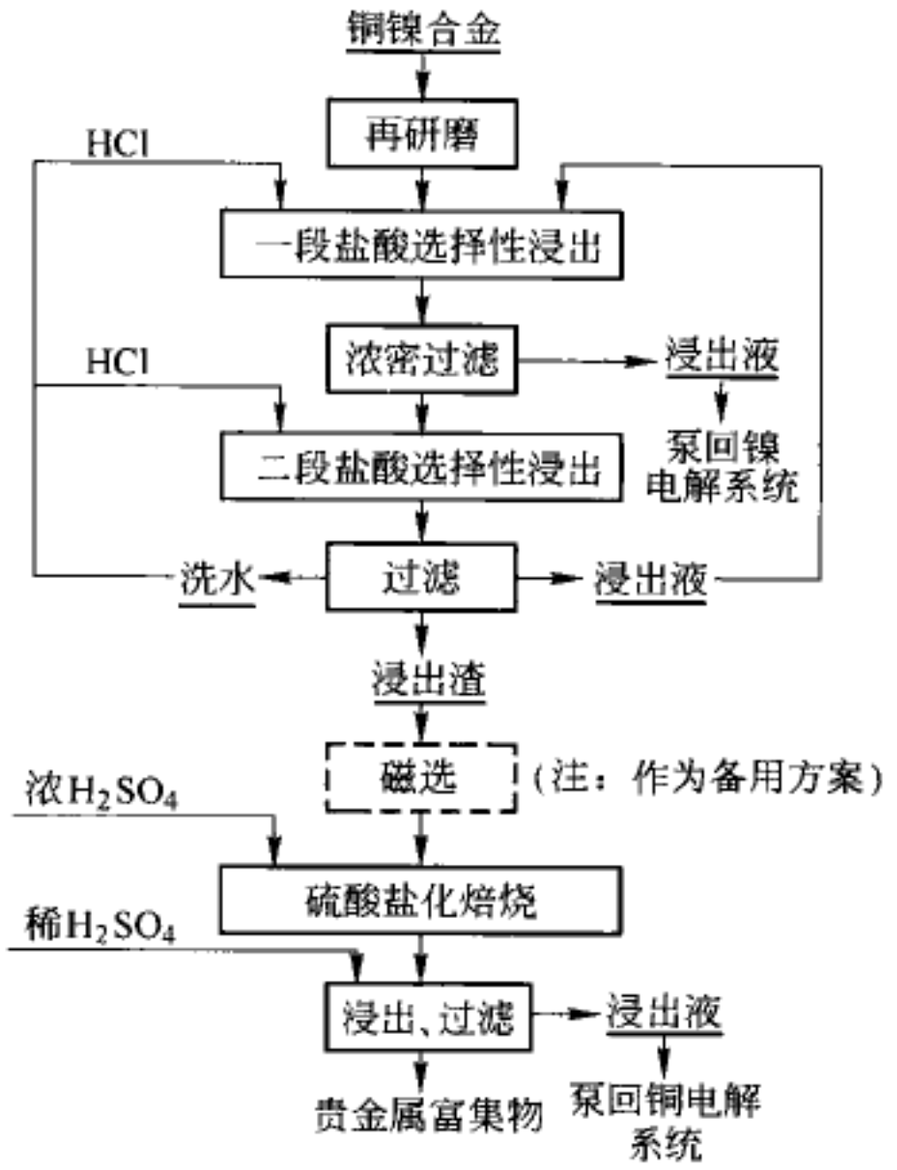


图 33-51　金川冶炼厂从铜镍合金中提取铂族精矿的工艺流程

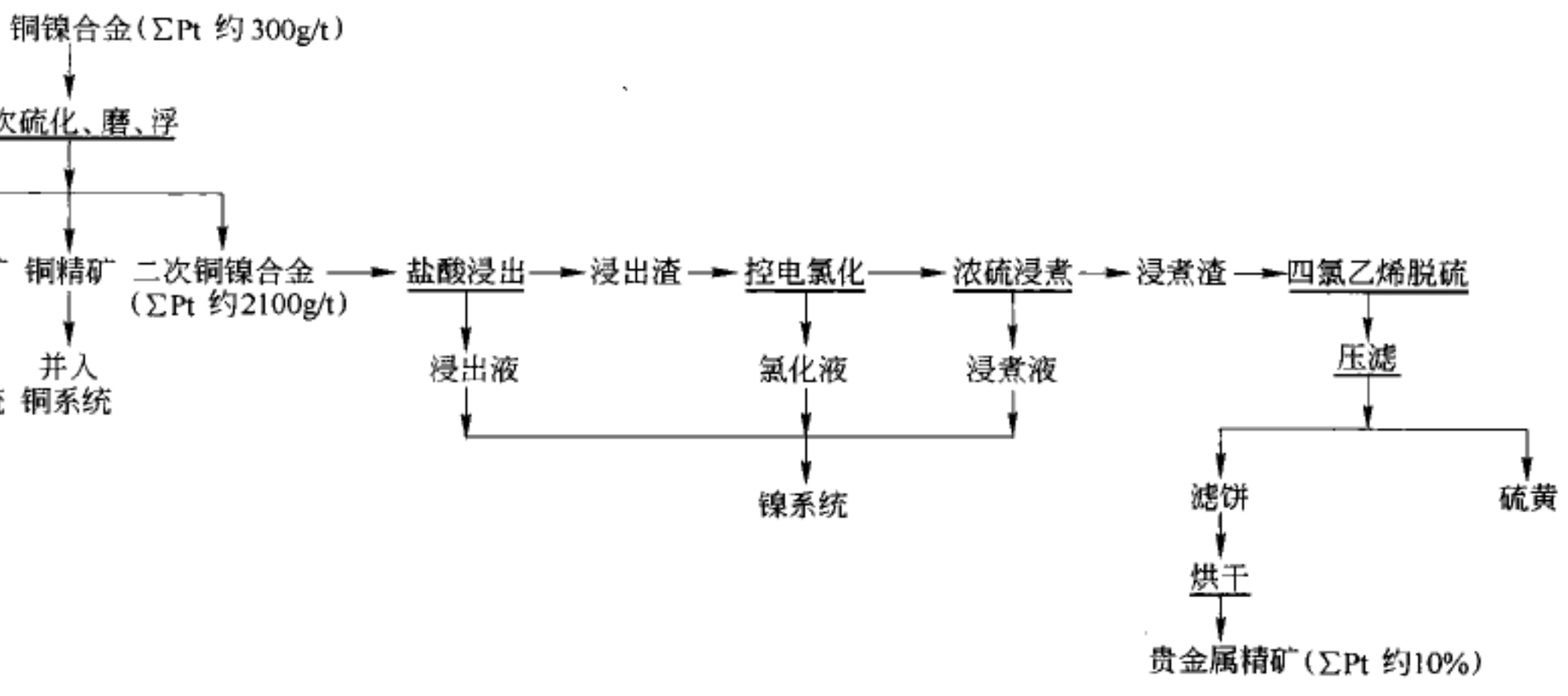


图 33-52　金川公司冶炼厂从二次铜镍合金中提取铂族精矿工艺流程

（3）俄罗斯诺里尔斯克铂族硫化铜镍矿。俄罗斯诺里尔斯克铂族硫化铜镍矿是铂族金属（矿石含铂族金属约 10 g/t）和镍、铜的共生矿，二者都具有独立开采和回收的价值，但从处理量来讲，仍然是以镍、铜为主。工艺流程前部分实质上还是镍、铜的生产过程，从处理镍电解阳极泥开始才进入了富集提取铂族金属精矿的过程，见图 33-53。镍电解阳极泥贵金属含量较高，据报道成分为：Pt 0.44%、Pd 1.3%、Ru 0.06%、Rh 0.04%、Ir 0.02%、Au 0.04%，Ag 0.07%；铜电解阳极泥成分为：Pt 0.013% ~0.076%、Pd 0.086% ~0.64%、Au 0.038% ~0.1%、Ag 3.17% ~4.69%。从镍、铜阳极泥中提取铂族金属精矿的一些原则工艺流程见图 33-54 与图 33-55。可以看出，由于镍阳极泥中贵金属品位较高，故只需要经过硫酸化焙烧—浸出—熔炼—电解、浮选—磁选—加压浸出或氯化—还原等较简单的工艺流程处理，即可获得铂族金属精矿，精矿送精炼厂处理。

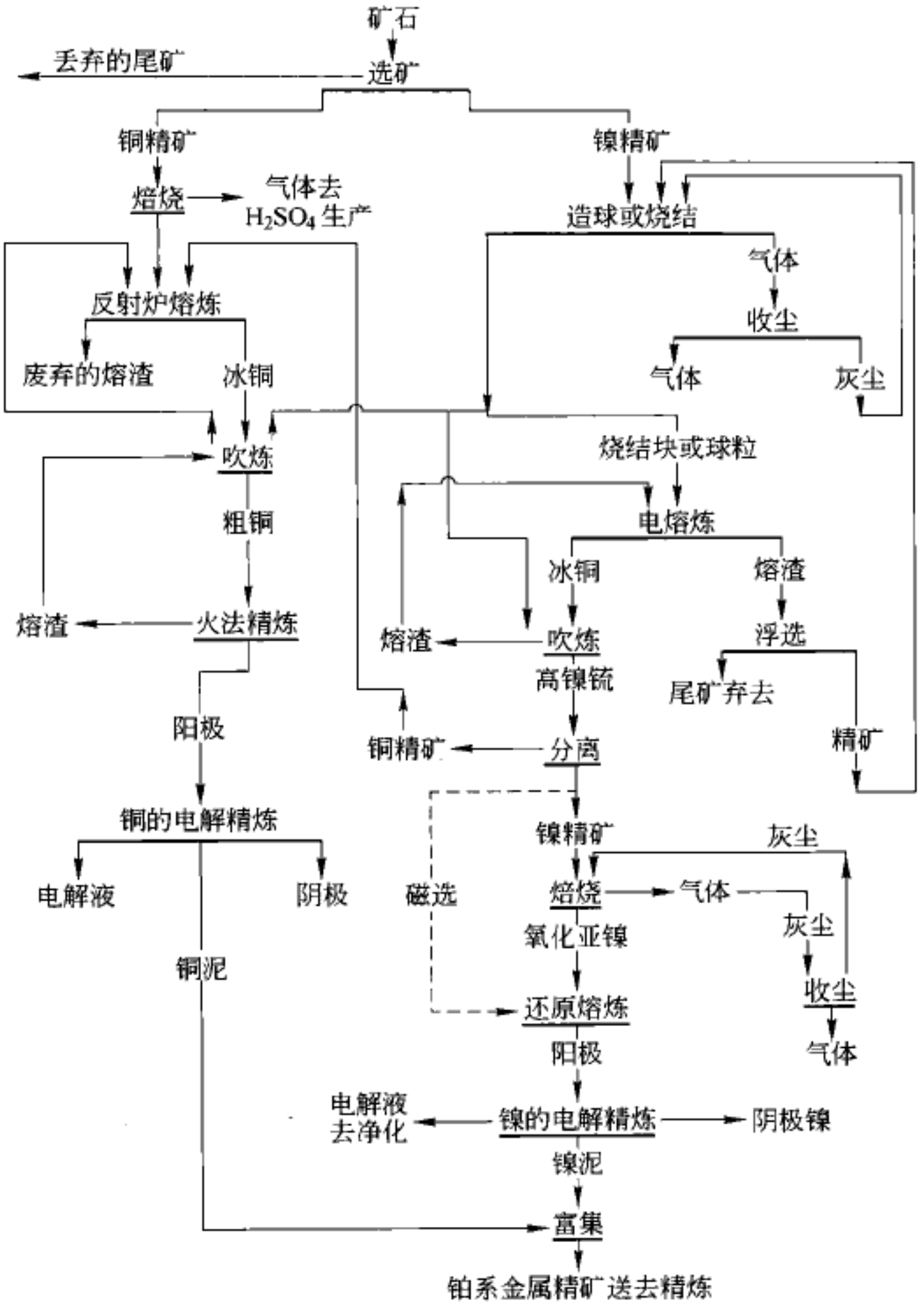


图 33-53 铜镍硫化物矿石的加工工艺流程

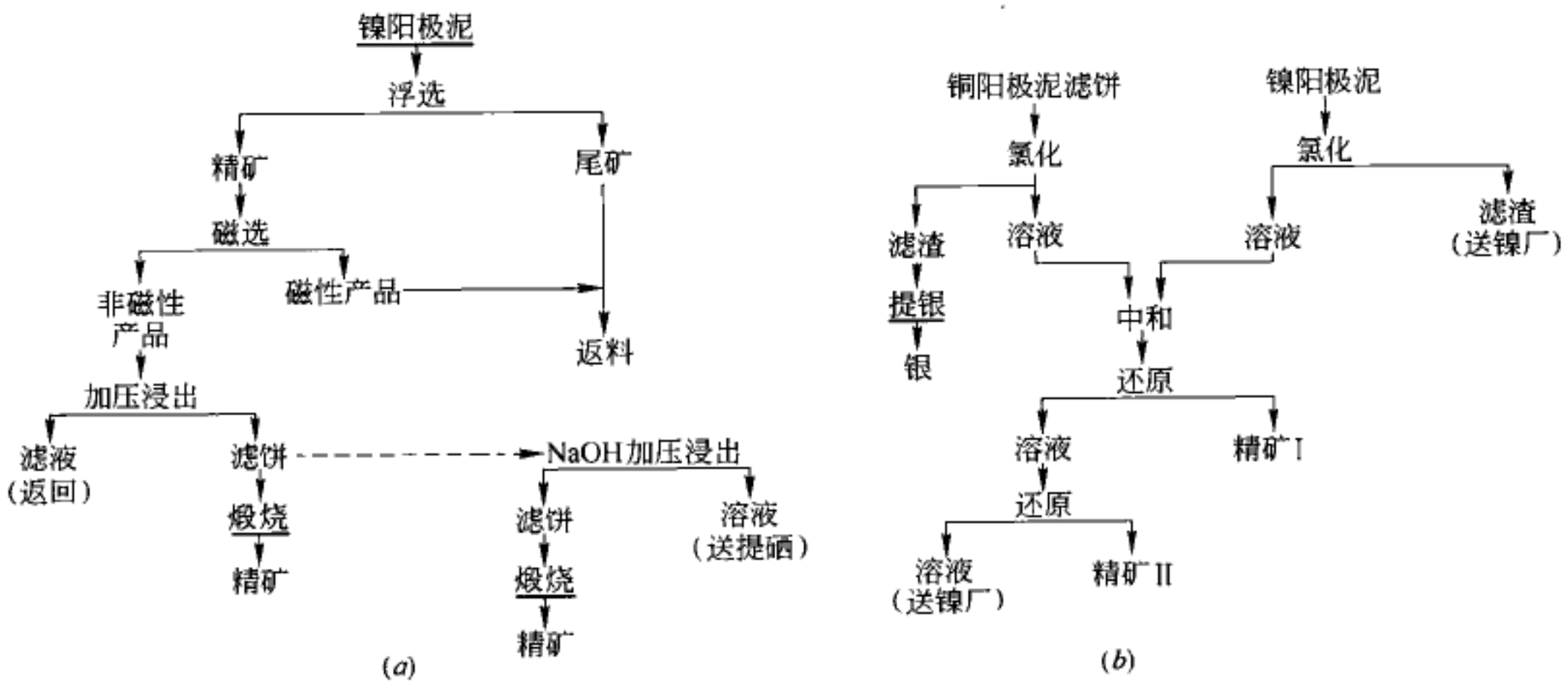


图 33-54 俄罗斯铜镍工厂从阳极泥中提取铂族精矿的一些工艺流程

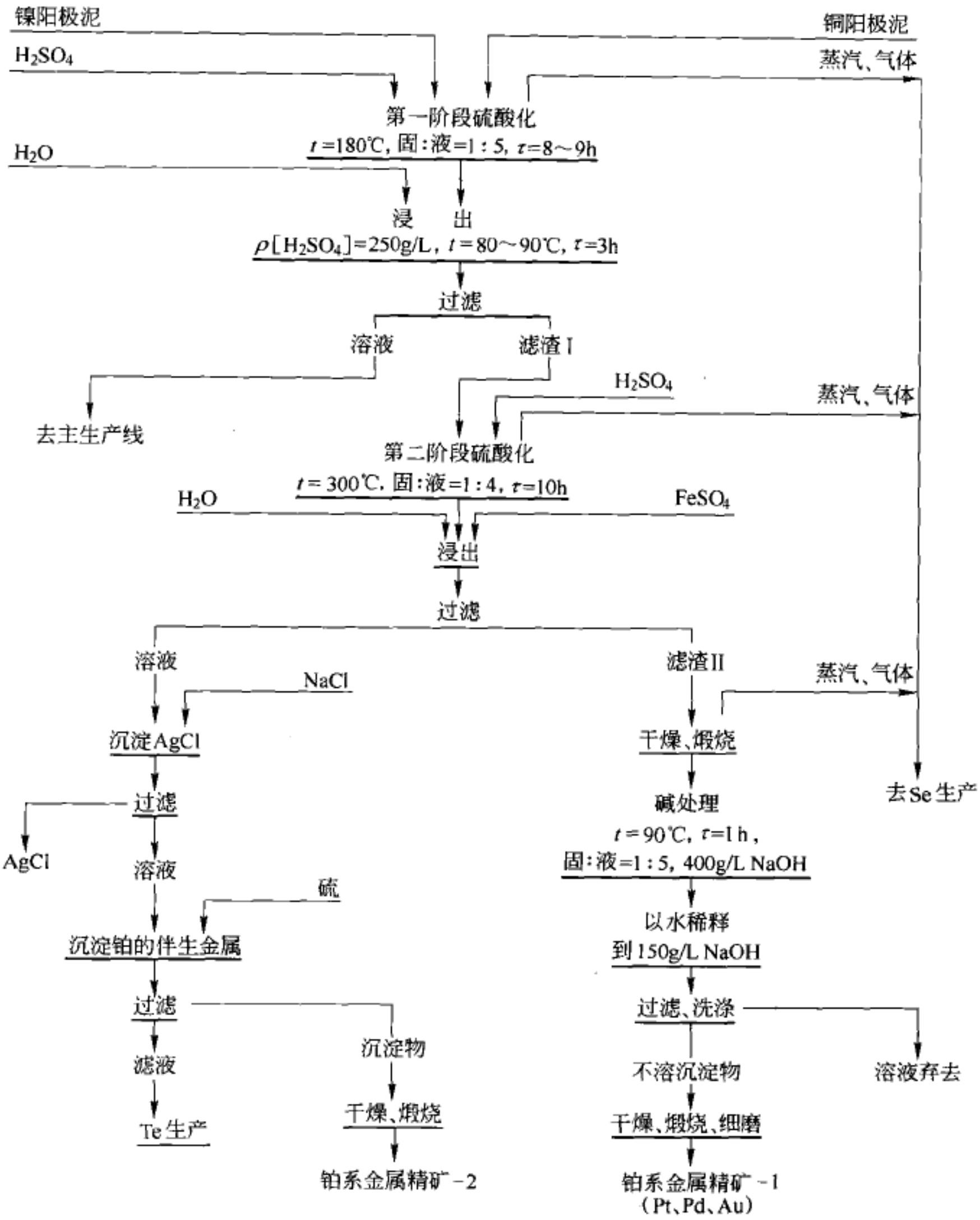


图 33-55 俄罗斯以两段硫酸化法处理铜、镍阳极泥的原则工艺流程

(4) 其他矿产资源。砂矿中的铂矿物和锇铱矿,因为密度比其他矿物大得多且颗粒一般较大,通常用重选法就可以获得品位较高的铂精矿和锇化铱精矿,直接送精炼处理。

在某些镍、铜、铅、金等金属矿石及蛇纹石等矿物中,有时也会含有微量铂族金属,并在冶炼过程中得到富集,通常是在阳极泥中富集,经过一系列的分离、富集后可获得少量的铂族金属精矿,其中一般只有 Pt、Pd 具有回收价值。从阳极泥中提取铂族金属精矿的一些代表性工艺流程见图 33-56 ~ 图 33-61(氧化 - 硫酸化焙烧 550 ~ 600℃,此工艺的主要缺点是锇的提取率比较低)、图 33-62(磷镍铁阳极泥系,加含铂族金属的蛇纹石型矿石熔炼钙镁磷肥,产出的磷镍铁,经电化溶解所得阳极泥)。

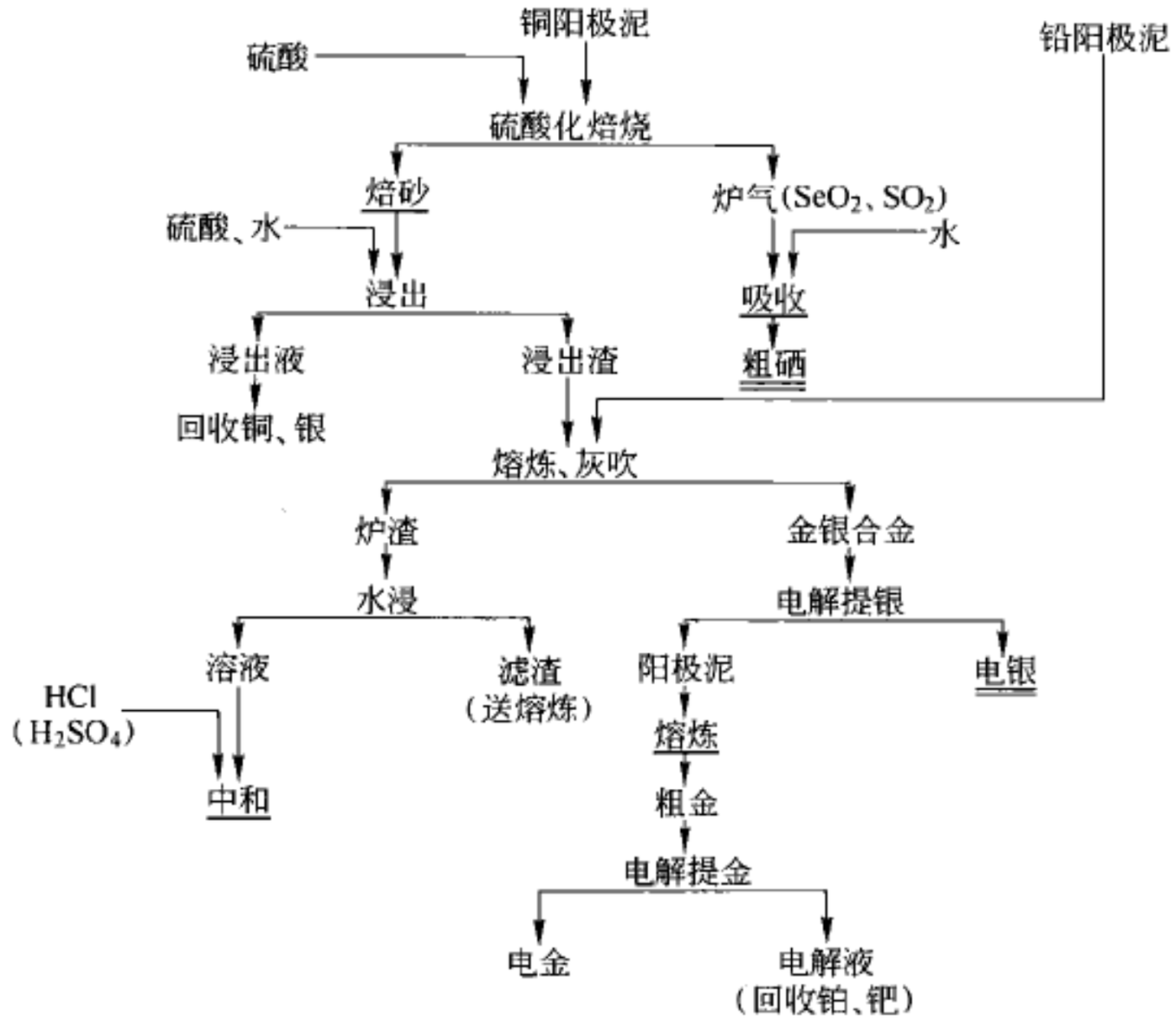


图 33-56 处理铜、铅阳极泥的传统工艺流程

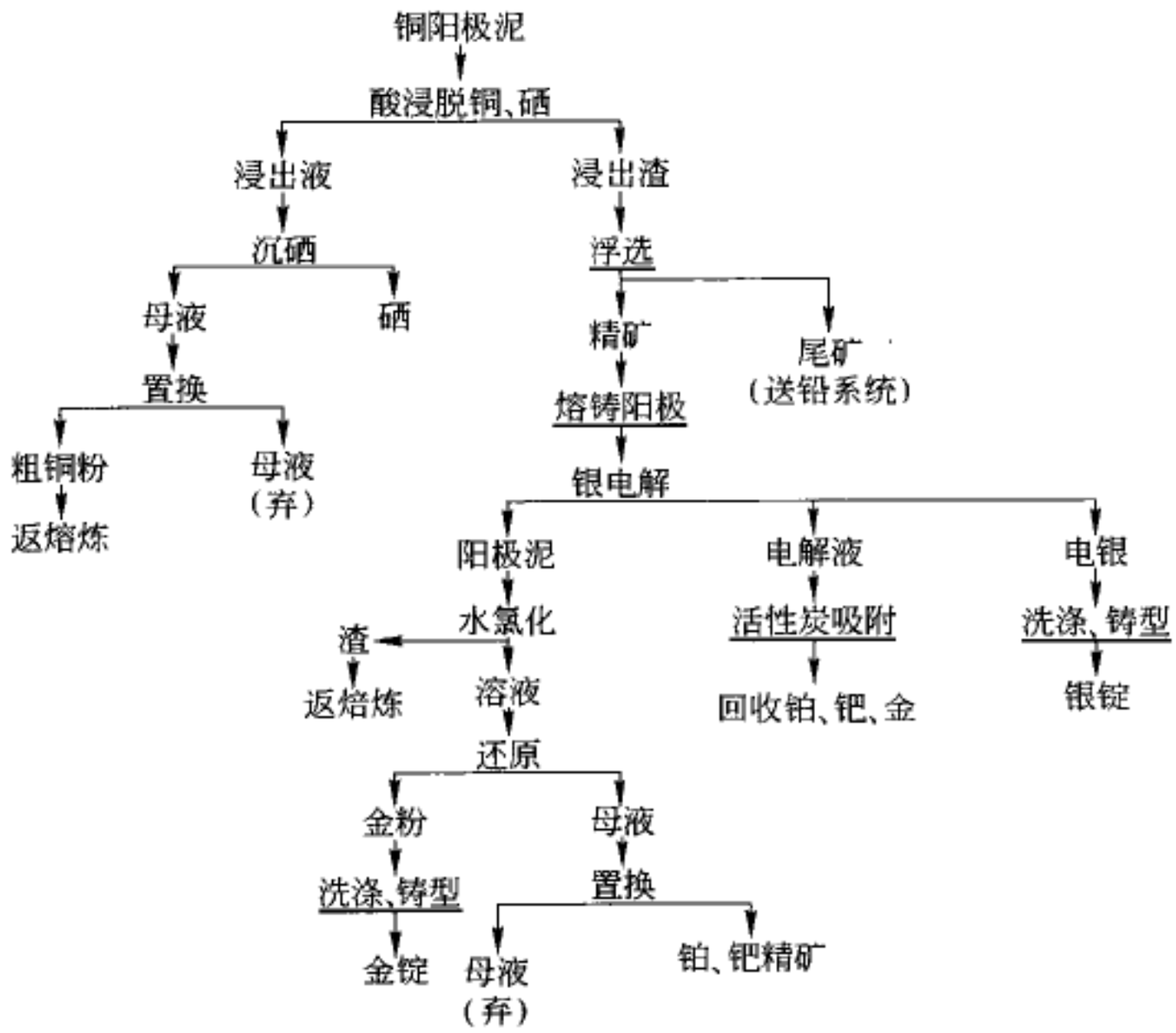


图 33-57 铜阳极泥选冶联合工艺流程

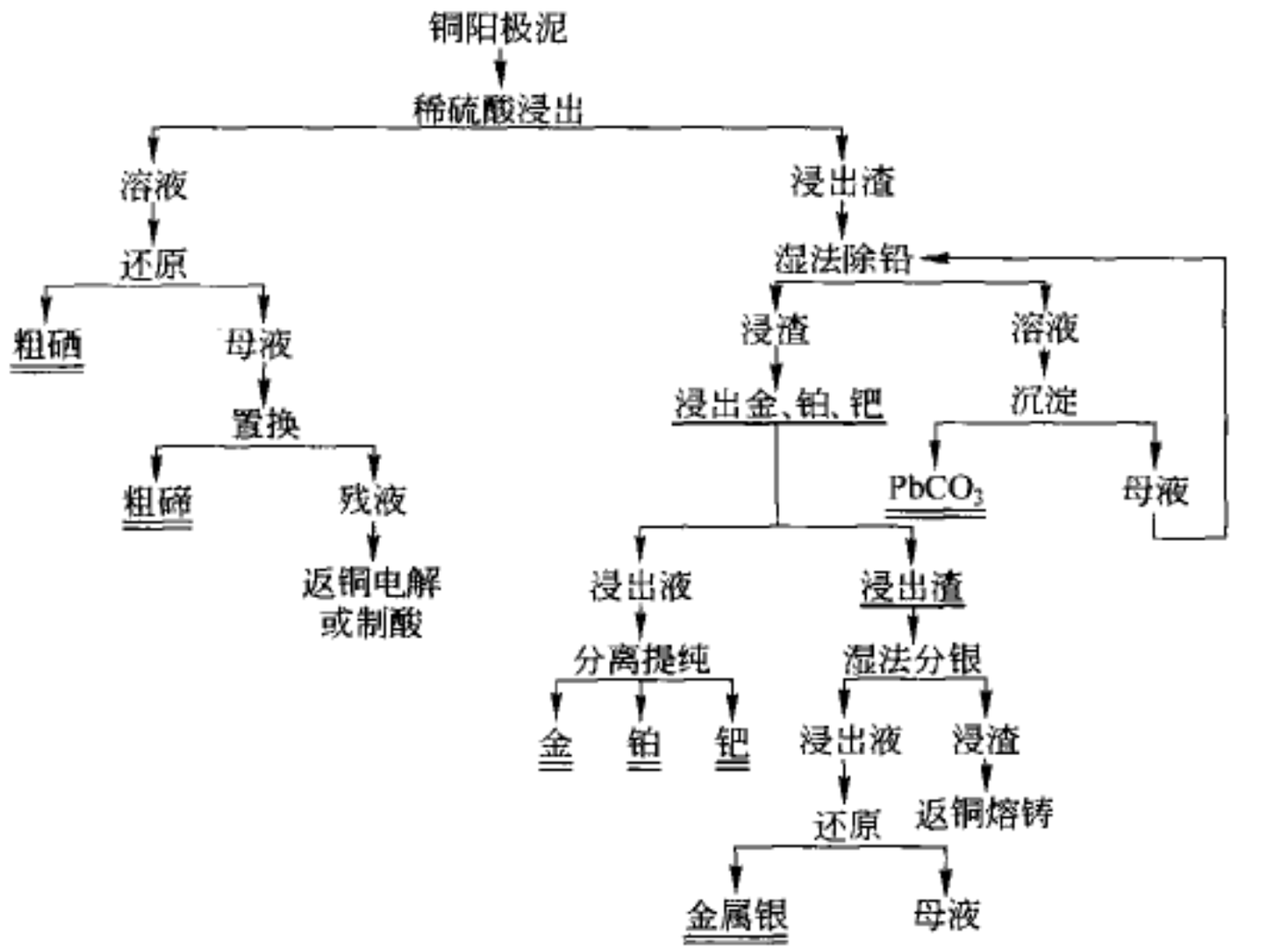


图 33-58　铜阳极泥全湿法处理原则工艺流程

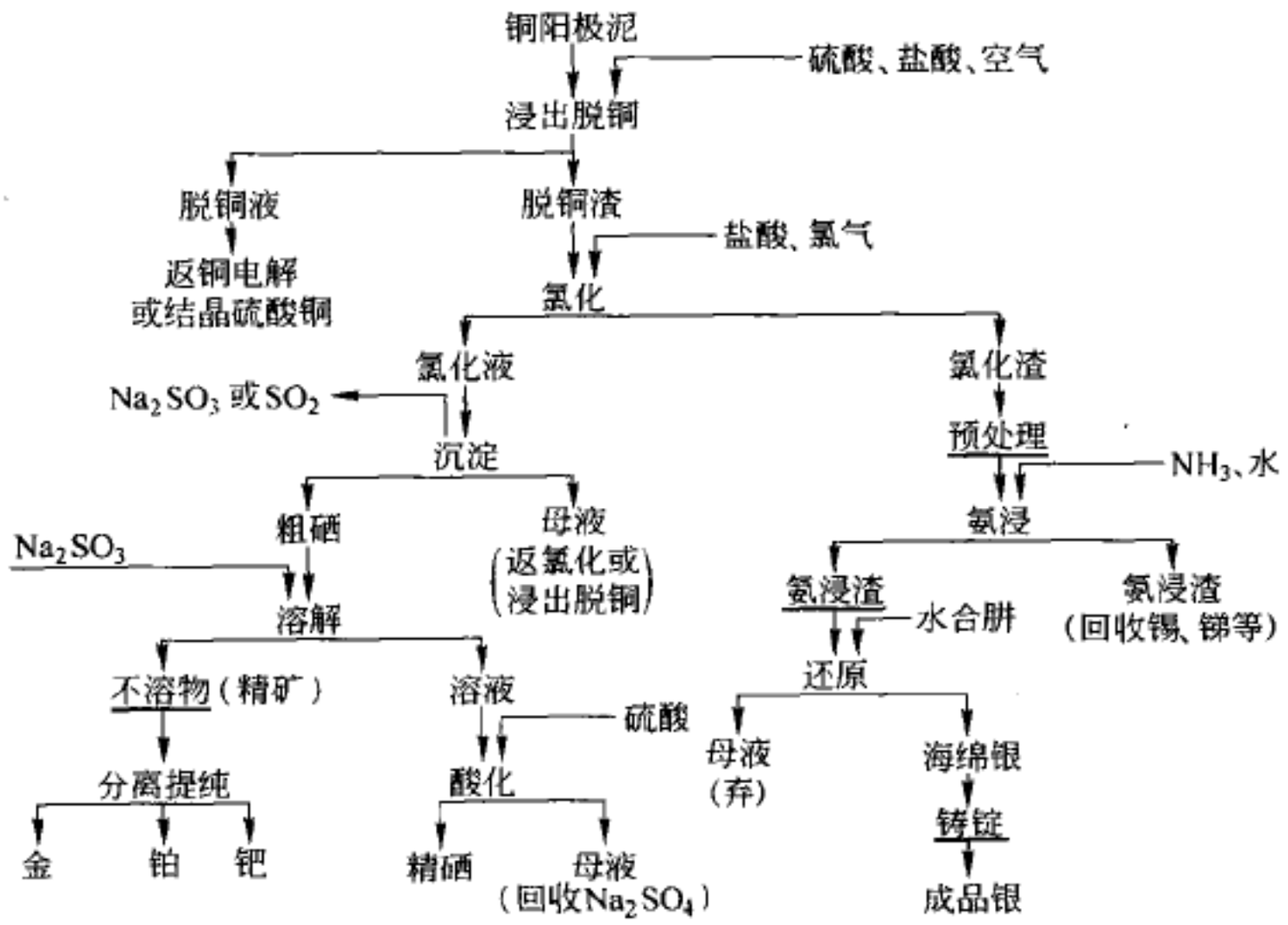


图 33-59　铜阳极泥水氯化－氨浸处理原则工艺流程

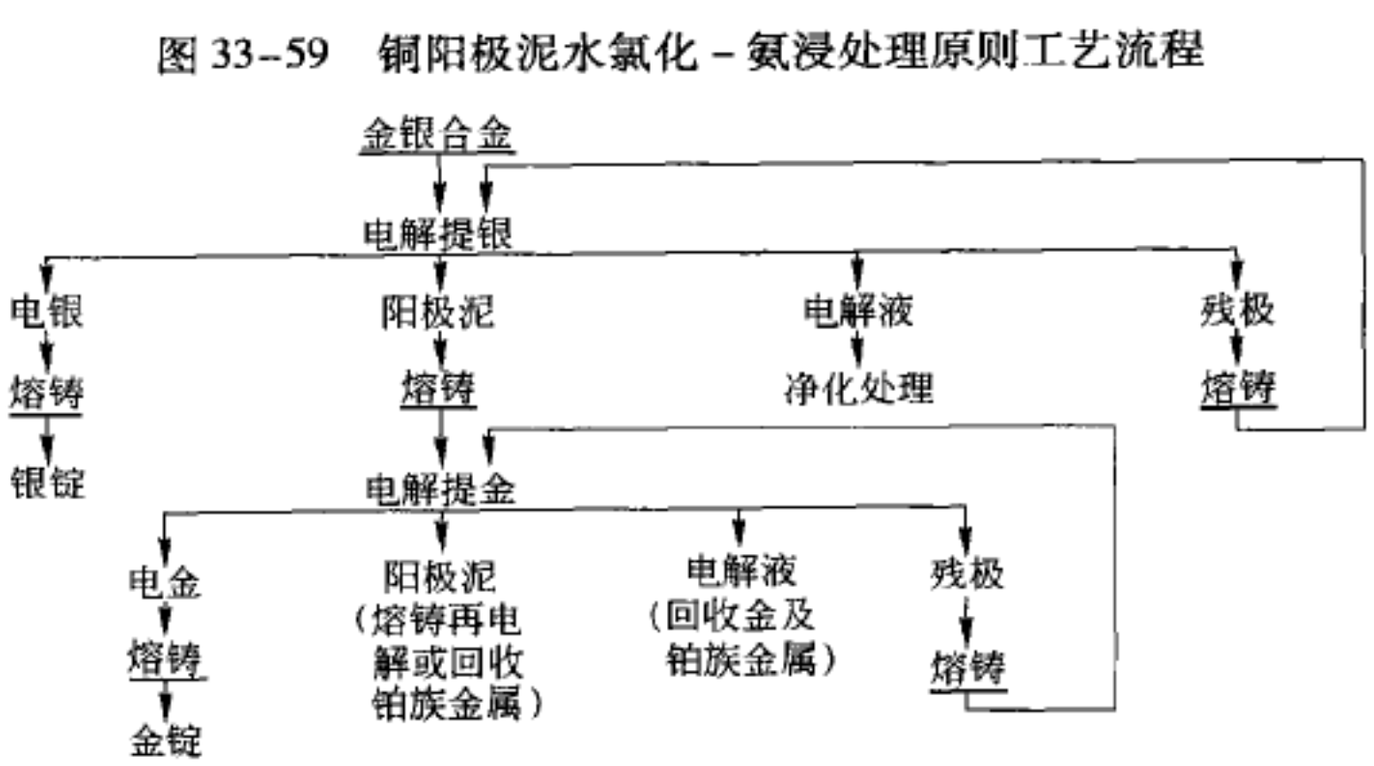


图 33-60　金银合金电解精炼原则流程

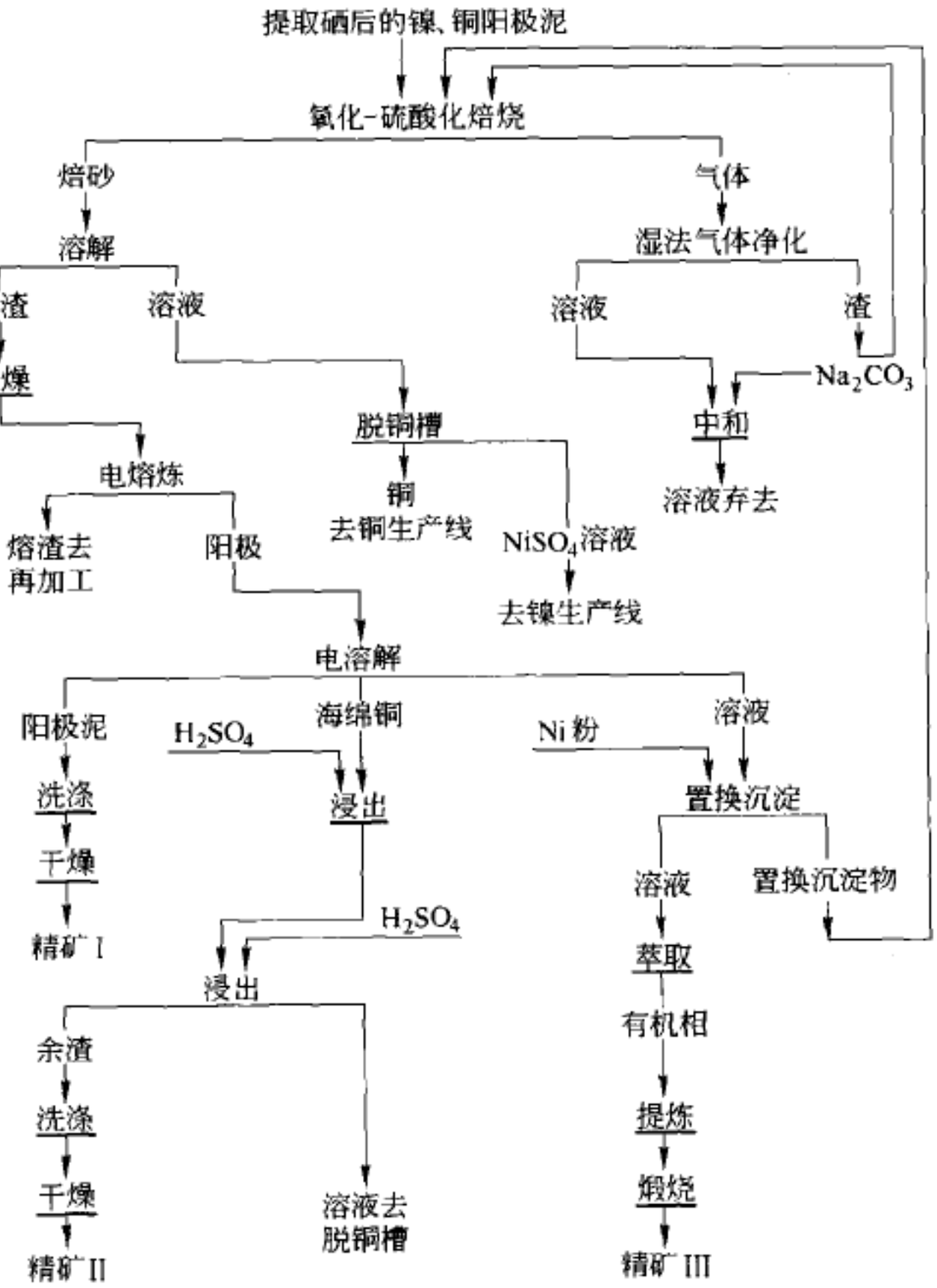


图 33-61 阳极泥富集工艺流程

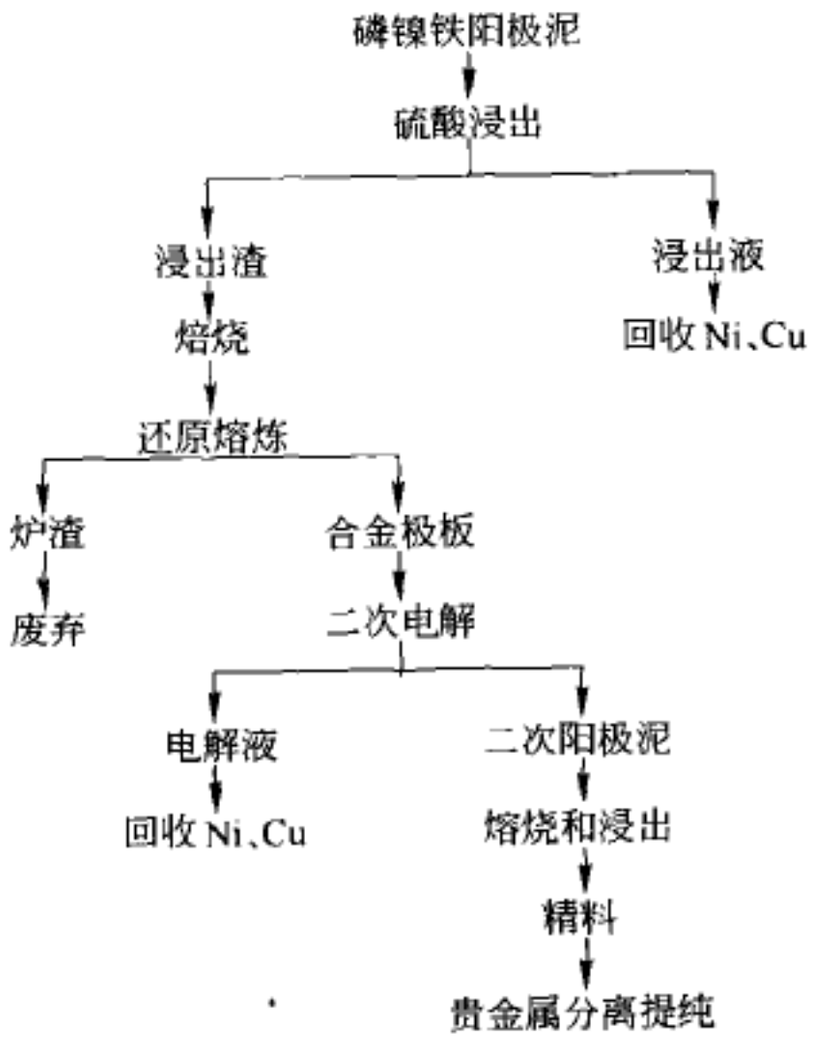


图 33-62 磷镍铁阳极泥处理工艺流程

34

铂族金属的相互分离

铂族金属精炼是指含铂族金属矿石经过选矿、选矿－粗炼(初步富集、分离)或其他工艺过程处理后,将获得的以铂族金属为主要回收对象的物料(即铂族金属精矿、富集物)作为原料,进行的以制备铂族金属产品为目标的整个冶金过程,即进一步除去铂族金属精矿(富集物)中的贱金属和其他杂质,实现铂族金属间的相互分离和单个铂族金属的深度提纯,最终获得各种产品的全部工艺过程。铂族金属二次资源(废料)中以铂族金属为重要组分的废料;二次资源(废料)经过分离富集工艺处理产出的铂族金属富集物(精矿)等物料,也是铂族金属精炼的对象。这两类物料虽然由于成分、形态不完全相同,在贵、贱金属和铂族金属的相互分离阶段选用的处理工艺有时会存在着一定的差异,但是在单个铂族金属的提纯阶段,工艺技术则基本相同,故在此合并论述。

由于铂族金属性质相近、在溶液中价态变化较多,其精炼工艺比较复杂,技术和生产操作水平要求也较高;虽然通常的处理规模不大,但对生产设备、设施和生产场地有较高的要求;再加上处理对象及产品价值昂贵,因此,多数是单独设立精炼厂(或车间、工段),在封闭或半封闭环境中、在严格管理的条件下进行生产。

目前,世界最主要的铂族金属精炼厂有:英国伦敦的阿克统精炼厂、英国 Royston 的马太吕斯腾堡(Matthey Rustenburg)精炼厂(MRR)、南非的郎侯(Lonrho)精炼厂、俄罗斯的克拉斯诺雅尔斯克精炼厂、美国的英高克(Engelhard)、New Jersey 精炼厂,德国的德古萨(Degussa)精炼厂、日本的田中精炼厂、比利时的 MHO 精炼厂等。

20 世纪中期以前,精炼原料一般都要求含铂族金属及金的品位在 45% 以上。随着生产规模的不断扩大,矿石和废料品位逐渐降低,使得铂族金属精矿(富集物)中的铂族金属含量也相应降低;再加上贵金属冶炼技术的发展,如萃取技术和一些提取分离、提纯新技术的应用以及工艺过程的创新组合,使得一些含铂族金属较低的物料也可以直接进入精炼阶段,从而使粗、精炼阶段的划分标准趋向模糊。但是,仍然可以大体上划分为两个阶段,只是标准不再统一、界限也不够明确。

34.1 精炼原料及处理原则

通常进入精炼阶段的原料,主要有下列几种:

(1) 矿山提供的富砂铂矿石、原生铂矿石、锇化铱或经过选矿富集获得的砂铂精矿、锇铱矿精矿等。

(2) 原生铂矿经选矿获得的铂族金属精矿,如南非麦伦斯基矿脉上层重选产出的重选精矿(含铂族金属品位为 30% ~40%)。

(3) 铂族金属硫化铜镍矿经选矿、冶炼(粗炼)获得的铂族金属精矿(富集物),是目前

矿产铂族金属生产的最主要来源,也是精炼最重要的原料。

(4) 伴生铂族金属的有色金属矿物(主要是铜镍硫化矿)在冶炼过程中产出的富集铂族金属的中间产品,如电解阳极泥经过进一步处理后得到的铂族金属精矿,也是当前铂族金属的重要来源。

(5) 铂族金属及合金废料。

(6) 含铂族金属的二次资源经各种工艺处理、富集后获得的铂族金属精矿(富集物),已成为现代铂族金属供应的重要来源,且在供应总量中的比例不断提高。

这些原料的成分千差万别,往往会在很大范围内变化。为了便于选择处理工艺,常将精炼原料大致分为两类:

(1) 含铂族金属品位不低于60%的富物料,如富砂铂石、原生铂矿石、锇化铱、铂族金属及其合金废件等,可以直接或稍加处理后进入精炼工序。

(2) 含贵金属品位低于50%或成分比较特殊、必须进行预先处理后才能进行精炼的物料。

精炼原料的大致成分见表34-1。除此以外,还有需要再生回收的、以铂族金属为主或具有高含量铂族金属的金属废件、废料,或其他废料经处理后得到的铂族金属富集物。这些物料除少数具有高品位铂族金属及其合金的废料外,在精炼前多数需要进行预处理。

表34-1 铂族金属精炼厂矿产原料成分 (%)

物料名称	来 源	Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Os	Ru	Cu	Fe	Ni
原铂	前期主要砂铂产地	69~75	痕~0.2	0~痕	0.5~1.0	1.5~7.2			0.5~8.2	10.8~14.3	0.3~1.0
富砂铂	主要砂铂矿产地	65~90	0.2~1.7		0.25~4.1	0.33~3			痕~4.0	5.3~19	—
	砂铂	85~90			<1	1~3		<1		~15	
锇铱矿	俄罗斯	7~13			0.5~1.5	35~50	30~35	5~10	痕	0.5~1.5	
	哥伦比亚		0.16		0.63	57.8	31.1	6.37			
	澳大利亚	1.91		0.01	0.25	42.2	45.6	7.92			
	南非维特沃特斯兰德	8~13			1	29~36	33~36	12~15			
铂族金属精矿	南非吕斯腾堡(重选)	30~35	4~6	2~3				0.5±			
	南非	40~45	10~15								
	俄罗斯(阳极泥)	15~20	35~45	1.5~2.0	0.4~0.6	0.04~0.08		0.08~0.15	0.7~2.5	1.5~4.0	0.6~2.5
		4.0	12.2		0.3	0.1			15.0	1.8	27.6
	加拿大萨德伯里	20~25	20~22								
	中国金川	25~30	11~12	10~12	0.6~1.0	0.5~0.8	0.4~0.6	0.8~1.2			
		26.55	11.77	2.43	1.2	0.43		2.64			

在选择铂族金属精炼工艺及实施过程中，一般应注意以下几点：

（1）精炼原料绝大多数是固体物料，而分离提纯过程基本上都是在溶液中进行的，因此需要先将固体物料转入溶液。选择溶解工艺时，最好尽量采用那些能够进一步实现贵、贱金属分离，并将铂族金属转化为氯化物或氯配合物（因为多数分离提纯过程是在氯化物溶液中进行的）的技术。

（2）在分离提纯过程中，尽量利用金属的共性先将铂族金属及金与贱金属及银分离；然后再利用金与铂族金属化学性质的差异（如极易被还原等特点）先分离金，以免干扰后续铂族金属的相互分离过程。实践证明，无论是从技术上还是从经济上考虑，这种选择往往都是非常必要的。

（3）铂族金属化学性质的一个特点是，可以分为性质相近的 Pt、Pd，Rh、Ir，Os、Ru 三个两元素组，各组间的性质差别较大，并以 Os、Ru 组为最大。因此，在分离时往往先进行组间分离，且一般先分离 Os、Ru；铂族金属中 Rh、Ir 是最难彻底分离的一组金属，且含量较低，其相互分离通常都是选择放在最后进行的。

（4）在单元工艺技术的选择、取舍上，既要从物料特点、客观条件出发，又要着眼于整个工艺的综合效果，而不是仅仅考虑单元工艺的技术指标高、低，还必须从工艺相互衔接的难易程度（包括物料运送转移等）、对后续工序各项技术经济指标的影响等多方面进行系统研究和比较。因为全工艺的高技术指标和经济效益，才是追求的最终目标。

（5）进入精炼阶段的物料都是经过复杂、冗长的工艺流程处理后才得到的，因为来之不易而价值昂贵，所以各段工艺过程中铂族金属的实收率是首先应考虑的最重要指标。所有需要废弃或脱离精炼过程的溶液、固体渣、气相等物料，都应经过认真取样（关键是保证样品的代表性）、分析证实后，才能采取相应的处理措施，切忌轻易抛弃。

（6）进入高度提纯阶段后，环境的洁净程度、试剂纯度、器皿及设备的污染状况、操作人员的技术水平和负责程度都对提纯效果有直接影响，甚至可以决定提纯操作的成败，对此必须予以足够的重视。

34.2　精矿的溶解

铂族金属中只有分散状态的钯可以溶于硝酸、浓硫酸，其他金属一般都不溶于普通无机酸，稀有铂族金属则更难溶解，甚至连王水都不溶（如锇铱矿及以稀有铂族金属为主或含量较高的物料）。由于精矿中的铂族金属通常处于高分散状态，且一般以铂、钯为主，稀有铂族金属含量较少，并含有相当数量的贱金属，相对比较容易溶解。随着铂族金属含量的提高，特别是稀有铂族金属含量显著提高后，溶解难度增大，需要对难溶物料进行预处理，使之转化为可以溶解的活性状态，再使其转入溶液。

进入精炼工序的物料都应准确计量，及时取出代表性试料进行准确分析，以作为选择工艺、计算回收率和控制精炼过程的依据。所有物料都应妥善保存，并严格按照工艺流程的技术规范进行生产。对于第一次接触、缺乏处理经验的物料，最好不要急于贸然处理，而应先取出少量代表性试料进行小试，待确定工艺和操作条件后再扩大生产，以避免因选用工艺不当或盲目操作而造成损失。即使是处理过的物料，若发现成分有重大变化时，最好还是先取小样检验后再投料生产。

精矿溶解最常用的是王水和水溶液氯化溶解，在某些特定情况下可采用电化溶解。

34.2.1 氯化溶解

34.2.1.1 王水溶解

王水是一种溶解能力极强的无机混合酸，早期广泛应用于各种铂族金属精矿的溶解。盐酸、硝酸混合溶液的组成比例可在一定范围内改变，且因仍具有极强的溶解能力而统称为王水。王水因为氧化性、腐蚀性极强，需要采用耐腐蚀容器，操作也必须仔细、小心。

王水的强溶解作用是由于硝酸将盐酸氧化放出游离氯：

$$HNO_3 + 3HCl = Cl_{2(溶)} + 2H_2O + NOCl, 2NOCl = 2NO\uparrow + Cl_{2(溶)}$$

所放出的氯与金属作用，生成氯化物及氯配合物，Au、Pt、Pd 的溶解反应为：

$$Au + 4HCl + HNO_3 \longrightarrow HAuCl_4 + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 \longrightarrow 3H_2PtCl_6 + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

$$Pd + 4HCl + 2HNO_3 \longrightarrow H_2PdCl_4 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3Pd + 18HCl + 4HNO_3 \longrightarrow 3H_2PdCl_6 + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

金属铑的溶解通常比较困难，致密态铑基本不溶于王水；金属铱、钌、锇则在通常情况下都不溶于王水。但在一般的铂族金属精矿中，由于铂族金属多处于高度分散状态，且其中的铑、钌、铱、锇含量很少，故通常都可以在溶解 Pt、Pd、Au 时一道被溶解。

王水溶解操作方法为：通常是将被溶物料放入容器内，按 4∶1 的比例注入工业盐酸（相对密度为 1.12）与硝酸（相对密度为 1.39～1.42），不加热先溶解 3～4 h；待看不出明显反应时，再逐渐加热反应物，同时搅动上层溶液；当温度达 80～90℃时，反应已足够明显，液面呈微沸状，反应时间长短应视物料多少而定，但以一直保持微沸为宜；待物料基本溶完、温度达 125℃以上时，开始浓缩至溶液呈稠浆状；当液面出现皱纹时，先加入冷水后加盐酸，继续加热以破坏亚硝酰化合物；当溶液再次浓稠后，再次加入水和盐酸（分次加入的盐酸总量约为所用王水中的硝酸量）；如此重复 3～5 次，最后在 140～150℃下尽量蒸干反应物即可停止加热，用蒸馏水冲稀，过滤出未溶残渣。少量溶解时，一般用耐热玻璃烧杯（或三口瓶）；工业上可用耐酸瓷缸、耐酸搪瓷（或搪玻璃）釜等耐温、抗蚀容器。加热一般采用能调节控制加热强度的电加热器，在耐酸瓷缸内可用石英管内置电热丝的石英加热器或专用的耐酸金属套管加热器；耐酸搪瓷（或搪玻璃）釜则可通过内置的耐酸蛇纹管或夹套通入循环油（电加热）或过热水蒸气加热。由于在溶解和赶硝的过程中都有大量的 NO、NO_2 气体及酸雾产生，需要及时有效排除，故整个操作过程应在装有通风的专用设置内进行。

王水溶解贵金属精矿的操作环境恶劣，特别是彻底赶硝的过程冗长，20 世纪后期，在工业生产中已逐渐被水溶液氯化法取代。但由于水溶液氯化需要一定的设备和条件，因此在小规模、小批量或间断处理时仍常用王水溶解。

34.2.1.2 水溶液氯化溶解

水溶液氯化法是指，在水及盐酸溶液中进行湿法氯化，使原料中的贵金属溶解。当溶液中通入气态 Cl_2 或加入可产生 Cl_2 的氧化剂时，都可以使金属转变为可溶性氯化物或氯配合物，最初水溶液氯化法就是仅指在盐酸溶液中通入气态 Cl_2 的溶解反应。实际上，很多氧化剂也都能在水溶液中产生 Cl_2，如在盐酸溶液中加入 H_2O_2 即可产生 Cl_2，并使一些金属氯化溶解，反应式为：

$$2HCl + H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + Cl_{2(溶)}$$

常用氧化能力较强的氧化剂，如次氯酸、氯酸及其盐（通常为钠盐、钾盐）在酸性溶液中产生新生态氯，使贵金属氯化转入溶液，其主要反应为：

$$2ClO^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O + Cl_{2(溶)}$$

$$\varphi = 1.594 - 0.0591pH - 0.0295\ lg[Cl_{2(溶)}] + 0.0591lg[ClO^-]$$

$$HClO_3 + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons 1/2Cl_{2(溶)} + 3H_2O$$

$$\varphi = 1.47 - 0.071pH - 0.0059\ lg[Cl_2] + 0.0118\ lg[ClO_3^-]$$

$$HClO_4 + 7HCl \longrightarrow 4Cl_{2(溶)} + 4H_2O$$

氯酸及氯酸盐在酸度较弱时可以生成 ClO_2，并在一定条件下产生爆鸣，因此使用这类氧化剂时，应控制加入速度并避免过量。氯酸的氧化反应为：

$$2HCl + 2HClO_3 \longrightarrow Cl_{2(溶)} + 2ClO_2 + 2H_2O$$

以氯酸及氯酸盐为例，298 K 时贵金属的溶解反应如下：

$$2Au + ClO_3^- + 6H^+ + 7Cl^- \rightleftharpoons 2AuCl_4^- + 3H_2O \qquad \Delta G^\ominus = -264\ kJ/mol$$

$$3Pd + ClO_3^- + 6H^+ + 11Cl^- \rightleftharpoons 3PdCl_4^{2-} + 3H_2O \qquad \Delta G^\ominus = -479\ kJ/mol$$

$$3Pt + ClO_3^- + 6H^+ + 11Cl^- \rightleftharpoons 3PtCl_4^{2-} + 3H_2O \qquad \Delta G^\ominus = -417\ kJ/mol$$

$$2Pt + ClO_3^- + 6H^+ + 17Cl^- \rightleftharpoons 3PtCl_6^{2-} + 3H_2O \qquad \Delta G^\ominus = -40.1\ kJ/mol$$

氯气是一种强氧化剂，在水溶液中将使多种金属转化为可溶性氯化物而进入溶液。对于 $Cl_2 - H_2O$ 系这个复杂体系，已有系统研究。根据实际测定，$Cl_2 - H_2O$ 系中可能存在的离子及化合物很多，例如，处于溶解状态的有 Cl^-、Cl_2、$HClO$、ClO^-、$HClO_2$、ClO_2^-、ClO_3^- 和 ClO_4^-，处于气体状态的有 HCl、Cl_2、Cl_2O 和 ClO_2 等。其中，与氯化关系密切的是 Cl_2 及其衍生的 Cl^-、$HClO$ 和 ClO^- 之间的平衡。$Cl - H_2O$ 体系的 φ - pH 图（见图 33-13）表明：

（1）盐酸作为一种强酸，离解产生的 Cl^- 很稳定，扩展在 pH 值的全部刻度上，并且可完全覆盖水的稳定区。

（2）气体氯能按反应 $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons 2Cl^- + 2H^+ + 1/2O_2$ 使水分解析出氧，从而可使溶液中的亚硫酸盐氧化成硫酸盐、Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}。Cl_2 仅存在于酸性溶液（pH≤4）中，在碱性介质中则变为次氯酸盐、氯酸盐或高氯酸盐。次氯酸（HClO）的平衡 pH 值约为 7.5，它能使水和氯化物氧化（在酸性溶液中）生成氧和氯。

（3）Cl_2 在水溶液介质中是一种很强的氧化剂，其氧化还原电位较高，氯气 $\varphi^\ominus_{Cl_2/Cl^-} = 1.36$ V。贵金属氯化反应的标准电极电位见表 34-2。无论在酸性或碱性水溶液介质中，Cl_2、$HClO$ 都能够直接或间接地将金、铂、钯等贵金属氧化为可溶状态；由于动力学及其他影响因素，稀有铂族金属的溶解比较困难；银因为生成难溶的 AgCl 而不溶解。实际应用中，溶液的氧化能力（可用溶液的电位表示）与氯气浓度等多种因素有关。

表 34-2　贵金属的标准电极电位

金　属	反 应 式	标准电极电位/V
Au	$AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1.003
Pt	$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0.8131
	$PtCl_6^{2-} + 4e \rightleftharpoons Pt + 6Cl^-$	0.7741
Pd	$PdCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pd + 4Cl^-$	0.552

续表34-2

金 属	反 应 式	标准电极电位/V
Rh	$RhCl_6^{3-} + 3e = Rh + 6Cl^-$	0.4310
Ir	$IrCl_6^{3-} + 3e = Ir + 6Cl^-$	0.7700
Cl_2	$Cl^- + e = 1/2Cl_2$	1.3595

水溶液氯化法(特别是 $HCl-Cl_2$)是现代贵金属冶金中最常用的溶解手段。可以说,凡是能用王水溶解的物料都可以用水溶液氯化法溶解,并因为其可以避免过程冗长、操作环境恶劣的赶硝操作而越来越多地被采用,在较大规模的生产中逐渐取代王水溶解。现代著名的贵金属精炼和回收厂都已普遍使用水溶液氯化法,它可用于直接溶解铂族金属精矿。对于锇化铱精矿和在精炼中产生的铑、钌、铱、锇粗金属及其合金,往往需要经过金属碎化(活化)处理,形成高活性及高分散度的细粒状态后才能被溶解。

水溶液氯化过程的溶解速度受很多因素的影响,主要有:

(1) 能否溶解由物料的成分而定。如锇铱矿,粗金属铑、铱、锇、钌及铑、铱、锇、钌含量较高的合金物料,在一般情况下不能直接用水溶液氯化法溶解;但当它们处在高度分散的活性状态时,也可以被溶解。通常,物料若经过200℃以上的烘焙处理,贵金属的氯化溶解率将显著降低。因此,往往需要对这些物料进行碎化(活化)等预处理,以提高物料的分散度和活性,使之顺利溶解并加快溶解速度。

(2) 溶解速度随浸出剂的浓度或用量的增加而提高。在氯化浸出中,氯气和氯离子既是浸出剂又是氧化剂和配位体,一般情况下,提高溶液酸度有利于提高氯化效率。适量加入硝酸能加快氯化速度。加入适量硫酸,对杂质,特别是铅、铁、镍的溶解可起到一定的抑制作用。溶液中有 NaCl 存在也能提高氯化效率,但 Cl^- 浓度的提高将明显增加 AgCl 的溶解度,因此,当有分离银的任务时不宜加入;同时,随着 NaCl 浓度的增加,氯气在溶液中的溶解度将明显降低,从而使氯化速度减慢。

(3) 氯化过程是放热反应,通入氯气1~2 h,溶液温度即可上升到50~60℃。故在开始通入氯气时,温度不宜过高,以50~60℃为宜。适当提高氯化过程的温度会加快氯化反应,但随着温度的提高,氯气的溶解度会下降。氯在水及盐酸中的溶解度数据见表34-3。实践证明,氯化过程以控制在80℃左右为宜。

表34-3 温度对氯气在水及盐酸溶液中溶解度的影响

温度/℃			0	10	20	30	40	60	80	100
在水中的溶解度①			4.610	3.095	2.260	1.769	1.414	1.006	0.672	0.000
在盐酸中的溶解度②	盐酸相对密度	1.046	4.1	4.1	3.0	2.0	1.25	—	—	—
		1.08	8.4	4.5	3.4	2.4	1.60	—	—	—
		1.125	7.3	6.1	4.7	—	—	—	—	—

① 总压(Cl_2 及 H_2O)为 1×10^5 Pa,在水中的溶解度指1体积水吸收的氯气体积;

② 在盐酸中的溶解度指在不同相对密度的盐酸溶液中,1体积盐酸溶解的氯气体积。

(4) 液固比增大时溶解速度加快。但是液固比太大,将使设备容量增大,浸出溶液浓度过低,且能耗增大;溶液量太少,则氯化效率不高。一般液固比以4~5为宜。

(5) 当浸出过程受扩散控制时,溶液是否搅动及搅动的强度都对溶解速度影响很大。

同时,为了避免固体物料沉降,也需要充分地搅拌。因此,在一般情况下,搅动总是有利于反应进行的。但当溶液本身已处于沸腾状态或反应放出的大量气体导致的强烈搅动已超过外加搅动强度时,再进行机械搅拌则往往不起作用。而且,过强的机械搅拌会使液体及固体物料都沿壁平行做整体旋转,不利于被浸出物料和浸出液的均匀混合,从而妨碍了反应物之间的扩散,使反应速度降低。

(6) 氯化过程时间的长短主要取决于反应速度。除与上述诸因素有关外,改善通入氯气的方法,使气、固、液三相充分混合,改善扩散条件,均可以大大加快氯化速度、缩短氯化时间。一般情况下,4 ~6 h 之内,反应可基本完成。实际操作时,常采用分数次加入浸出剂的方法,即先用一部分浸出剂进行浸出,待反应进行缓慢时滗出上清液,再加入新的浸出剂进行浸出。这样往往会比全部浸出剂一次性加入的效果更好,但将增加操作过程的工作量和劳动强度。

水溶液氯化操作可在搪瓷釜内进行,如处理量较小,也可在三口烧瓶中进行。除设备密闭外,反应尾气可通过 10% ~20% 的 NaOH 溶液吸收其中的有害气体,避免造成环境污染。

国外铂族金属精炼厂已普遍采用 $HCl - Cl_2$ 代替王水溶解铂族金属精矿或废料。1964 年,中国开始将其用于溶解铂族金属精矿,所用试料成分为:Pt 1.47%、Pd 0.68%、Au 1.64%(合计 3.79%),Cu 19.1%、Fe 20.02%、Ni 8.57%、S 7.37%、SiO_2 19.54%。试料中,铜主要为硫化物,镍、铁主要是氧化物。起始溶液为 3 mol/L HCl,在带机械搅拌的耐酸搪瓷反应釜中通氯气氯化 10 h,并用 100 g 料进行对照试验,其氯化浸出率见图 34-1。试验还考查了在 0.18 mol/L H_2SO_4 - 25 g/L NaCl、1.5 mol/L H_2SO_4 - 1.5 mol/L HCl、6 mol/L HCl、6 mol/L HCl - 25 g/L NaCl 等介质中的氯化情况,其效果皆相近。96℃氯化 8 h 后,各金属的浸出率为:Pt 97.7%、Pd 97.8%、Au 99.5%、Cu 98.8%、Fe 84.0%、Ni 86.0%,氯化渣成分为:Pt 0.092%、Pd 0.041%、Au 0.021%、Cu 0.63%、Fe 9.2%、Ni 3.1%。稀有铂族金属氯化浸出率仅约 20%,且部分锇、钌在浸出过程中因氧化而挥发损失。

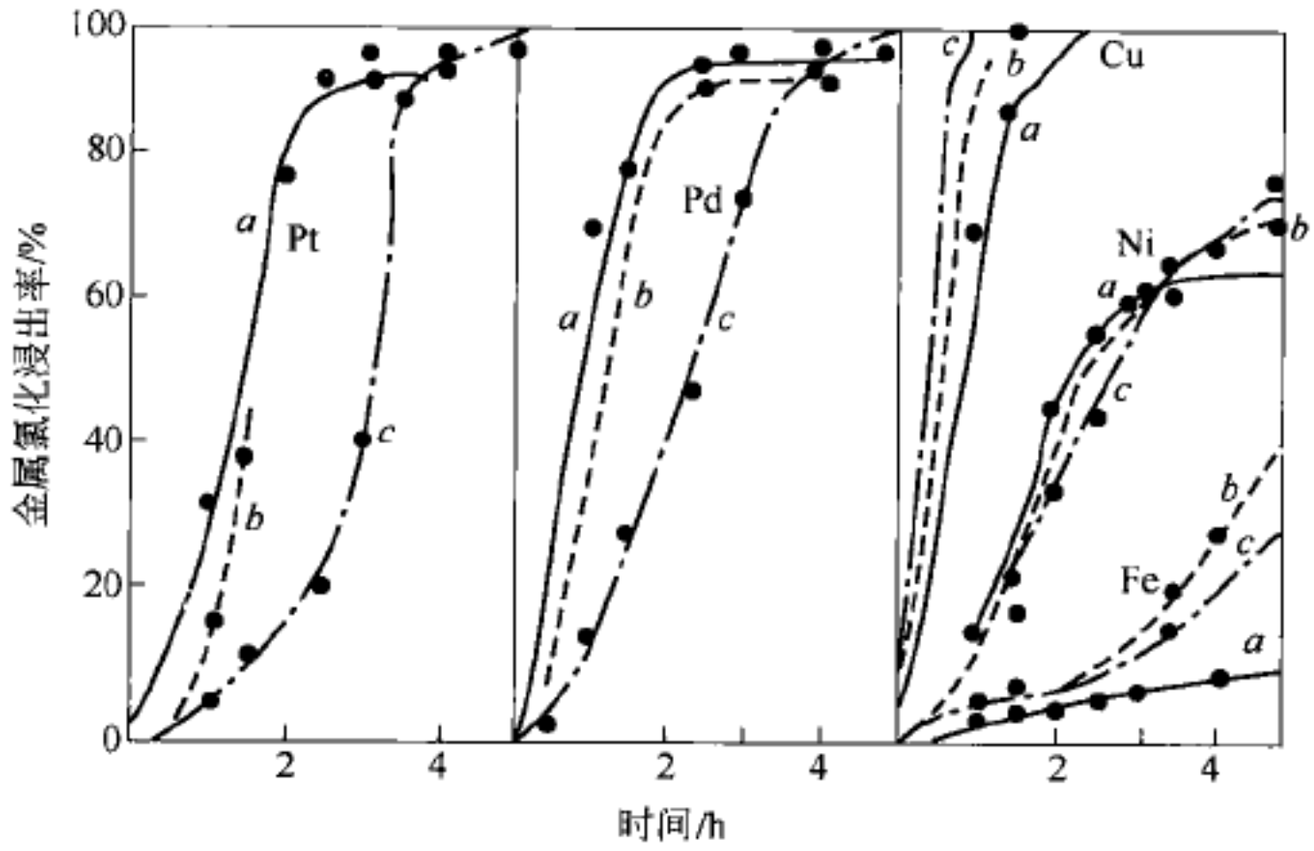


图 34-1 铂、钯、铜、镍、铁的氯化浸出速度

a—50℃;*b*—80℃;*c*—95℃

对高品位铂族金属精矿(铂族金属合计品位为 70.08%),用 1∶1HCl 浆化(液固比为 4),在 90 ~100℃条件下氯化 8 h,稀有铂族金属的氯化浸出率低于 40%。若将残渣与氯

化钠混合，于600～620℃焙烧，用水浆化后与氯化液合并再氯化，可使99.5%以上的铂、钯、金和至少97%的稀有铂族金属进入氯化液，结果见表34-4。为了提高物料中贵金属的浸出率，还可将物料氢还原，或采用锌、锡等金属碎化，碱熔或铝热熔融等方法进行预处理。

表34-4 铂族金属精矿的两段氯化结果

工序名称	物料名称	Pt	Pd	Au	Rh	Ru	Ir	Ag
原 料	精矿成分/%	28.74	33.43	5.55	3.57	2.98	1.36	7.70
一段氯化	氯化渣成分/%	2.44	3.02	2.10	9.13	8.91	3.53	30.14
	氯化浸出率/%	98.0	98.0	90.6	39.2	25.4	43.7	—
二段氯化	氯化液成分/$g \cdot L^{-1}$	25.01	30.97	3.97	2.78	2.42	1.21	0.07
	氯化渣成分/%	<0.2	<0.02	<0.02	1.0	0.56	0.35	62.3
总氯化率/%		>99.9	>99.9	>99.9	97.2	98.1	97.6	—

水溶液氯化还可以通过在酸性溶液中加入次氯酸盐、氯酸盐进行。对于所有的水溶液氯化方案，贵金属的氯化浸出率都与物料的反应活性有关。一般来讲，经湿法处理的高分散物料活性较高，不仅可用上述方法溶解，有时用 $HCl-H_2O_2$ 体系就可以溶解。但如果经过200℃以上烘焙处理，贵金属的氯化溶解率则将显著降低。因此，对于需要用水溶液氯化处理的物料，最好不要烘烤，当必须干燥时则应严格控制温度。

34.2.2 活化溶解

34.2.2.1 过氧化钠熔融法

氧化碱熔融法是处理贵金属的古老方法，适于处理高品位铂族金属精矿和锇铱矿。

从锇铱矿或砂铂矿提铂以后的锇、铱残渣等物料中，分离、提取Os、Ir的经典方法是氧化碱熔融法，即将含锇铱的颗粒物料与过氧化钠（或过氧化钡）和氢氧化钠（或碳酸钠）或苛性钠与硝酸钾的混合物混匀后，放入镍或铁坩埚，550～650℃（600～700℃）条件下熔融1～2 h，并以镍棒搅拌熔体以加快反应。熔体倾出、冷却，然后水浸，获得含锇酸钠（Na_2OsO_4）和钌酸钠（Na_2RuO_4）的碱性溶液。当锇铱矿物粒度较大时，熔融、水浸需要反复进行多次，才能使其完全破坏并转入溶液。锇、钌溶液（必要时可浓缩至较小体积）中可加入氧化剂（如氯气、氯酸钠、溴酸钠等），逐渐升温至80℃，利用反应产生的新生态氧分解锇酸钠和钌酸钠进一步氧化为 OsO_4、RuO_4 挥发，并分别用碱液和盐酸溶液吸收后，进一步精炼为产品。应该指出的是：由于锇铱矿中Os含量很高，挥发及碱液吸收的反应较为剧烈，氧化挥发（蒸馏）的处理批量不能太大，氧化剂加入速度应较缓慢，操作必须十分小心；当锇铱矿中Ru含量较高时，如缅甸产的锇铱矿含Ru约14%，氧化蒸馏过程中 RuO_4 的挥发速度很快，高浓度及较高温度下 RuO_4 会激烈分解为 RuO_2 和 O_2，有爆炸危险，应特别小心，注意防护。碱熔过程也改变了其他贵金属的状态，其中大量存在的铱将被氧化为一种易溶的高价氧化物（IrO_2），其余的少量贵金属也可转化为易溶状态而留于渣中，可用王水或 $HCl-Cl_2$ 浸出。此法的缺点是操作繁琐、过滤困难（主要是因为物料中的 SiO_2 在碱熔时生成硅酸盐，浸出时形成胶体），仅在某些特定场合使用。

氧化碱熔融法也用于处理其他以Rh、Ir、Ru为主要成分的物料。英国阿克统精炼厂用

其处理贵金属合计品位为83.33%的精矿，杂质主要是SiO_2。先用$HCl-Cl_2$在95℃浸出5~10 h，溶出大部分Pt、Pd、Au，得到以Rh、Ir、Ru为主要成分的滤渣；配入2倍的过氧化钠（也可使用过氧化钡或苛性钠与硝酸钾的混合物），混匀后放于镍或铁坩埚中，加热至600~700℃，熔融1~2 h；熔块冷却后用水浸出，钌呈钌酸盐进入溶液，其余贵金属则留于渣中。为了排除大量的碱性溶液，可先用甲酸还原钌，过滤使不含贵金属的碱溶液与之分离；残渣再用第一次的浸出液补加盐酸后，进行第二次氯气浸出，最终不溶渣返回碱熔。由于碱熔改变了贵金属的状态，不仅使钌转化为可溶于水的钌酸盐，且甲酸还原产出的Ru以及Pt、Pd皆已转化为易溶状态，Rh、Ir也形成易溶的高价氧化物。各段浸出指标及物料成分变化见表34-5。

表34-5　用过氧化钠熔融－氯化法溶解高品位铂族金属精矿的结果

项　目	Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Ru	Ag
原料成分/%	28.74	33.43	5.55	3.57	1.30	2.98	7.70
第一段浸出率/%	98	98	90	39.2	43.7	25.4	
第一段浸出渣成分/%	2.44	3.02	2.1	9.13	3.53	8.8	
第一段加第二段总浸出率/%	>99.9	>99.9	>99.9	97.2	97.9	98.1	
最终溶液成分/$g \cdot L^{-1}$	25.6	31	4	2.78	1.21	2.42	
最终不溶渣成分/%	<0.2	<0.02	<0.02	1.0	0.35	0.56	

该法简单，贵金属溶解率高，能获得含钠离子低的高浓度贵金属氯配合物溶液，有利于用溶剂萃取技术进一步分离。最终的不溶渣虽然含Rh、Ir、Ru较高，但闭路返回碱熔不会造成分散，可以保证较高的实收率。虽未报道Os的回收情况，但由于该工艺在高温及强氧化剂存在下进行，生成OsO_4的挥发损失估计不可避免，Os的回收率可能不高。该法的缺点是操作繁琐，需多次反复，所用器皿将引入杂质且过滤困难，不适于处理SiO_2含量较高的物料。

34.2.2.2　硫酸氢盐熔融法

硫酸氢钠（或硫酸氢钾、焦硫酸钾）熔融法是溶解铑并实现与铱初步分离的古老方法。此法浸出率不高、需多次反复、过程冗长，不适于大量物料的处理。但由于操作条件较安全、方便，可分离其他金属杂质，从而常应用于小批量的粗铑粉提纯或处理铑含量很高的物料。即在熔融状态下，使物料中的铑与硫酸氢钠（$NaHSO_4$）生成可溶性硫酸盐，水溶后，滤液用氢氧化钠中和析出氢氧化铑，再以盐酸溶解使其转化为氯铑酸溶液，进一步精制为纯铑。

试验确定，1 g铑粉约用12 g硫酸氢钠（$NaHSO_4$）。先将硫酸氢钠放在刚玉坩埚（外加不锈钢保护套）中，缓慢升温至约300℃使之熔化，并脱除结晶水。300~400℃时，有大量气泡由液面逸出。当气泡逸出减慢时，在搅拌（用玻璃棒）下分次加入铑粉，然后慢慢升温至500~550℃，保持3~4 h并不断搅拌，随着铑溶解量的增加，熔盐的颜色由浅逐渐变深至棕红色。出炉时，将熔体倒入瓷盘中冷却，结块用水溶解，不溶渣过滤、烘干后再熔融（铑的一次熔出率约为85%）。水浸出液加NaOH中和，pH=6~6.5，析出氢氧化铑，过滤洗去SO_4^{2-}，用HCl溶解得H_3RhCl_6溶液。

用硫酸氢钠或 $K_2S_2O_7$(6 倍料重)处理铑或铑铱合金,经高温和长时间(900℃,约 8 h)处理的物料用 12% H_2SO_4 溶液浸出。当处理 Rh – U 合金时,Rh 浸出率达 98%。用硫酸氢钠熔融处理 $m_{Rh}:m_{Ir}\approx4.3:1$ 的物料,经一次处理后,上述比例变为 1:87.5,经过纯制可得 99.9% 的铱,虽直收率不高(38.7%)但仍获得专利权。

34.2.2.3 合金碎化(活化)法

处于致密态的块状金、钯、铂,很难用王水和水溶液氯化法溶解;铑、钌、铱、锇和含铑、钌、铱、锇较多的金、钯、铂合金,以及在精炼过程中王水及水溶液氯化的不溶残渣(铑、钌、铱、锇中的某些金属含量较高),通常不能再用王水或水溶液氯化法直接溶解。对这些物料,多数情况下可用金属碎化(活化)法处理,使之转化为具有活性的高分散粉末。碎化剂通常为能与铂族金属共熔生成合金的活泼金属,如锌、锡、铝等,经过高温共熔,使铂族金属与碎化剂合金化。合金用酸溶解除去活泼金属后,剩下的难溶铂族金属转变为高分散、高活性的易溶状态,再用王水或水溶液氯化溶解可获得高浓度贵金属溶液,以便进一步回收、提纯。

铂族金属亲铁,在自然界中常与铁共生,高温下,铁与铂族金属形成连续固溶体。铂 – 镍、钯 – 镍在 600℃ 以上为连续固溶体,其他铂族金属在高温下也可溶于镍中。锡可与除锇以外的铂族金属生成金属互化物,如 PtSn、$PtSn_2$、RhSn、IrSn、$IrSn_2$ 等,且熔点低。实践中认为,最难溶的铱铑合金也可用锡溶解。铜是面心立方结构,原子半径与铂族金属接近,和铂、钯、铑皆能形成固溶体,且可溶解一定量的铱。锌可与铂、钯、铑生成合金,在 600 ~ 900℃ 条件下也可与铱生成合金。铝可和铂族金属共熔。南非研究和应用的铝热还原熔炼法,就是将贵金属精矿与金属铝和铁在高温下熔炼,使贵金属转变为金属状态并与铝、铁合金化。锌和铝的合金可在 700 ~ 1200℃ 与各种铂族金属合金(包括极难溶解的 IrRh40)混合熔融,形成贵金属的锌铝合金,酸溶除去锌、铝后,获得高活性的可溶性贵金属粉末。因此,以上这些金属都可以作为铂族金属的碎化剂。实际上常用的是锌、锡、铝,因为它们熔点不高、价格适中、碎化能力强,而且易用酸溶解除去。

(1) 锌碎化。锌熔点不高(419.5℃),可与铂族金属生成合金,且易于用酸溶解除去,因此常用作碎化剂。锌可劈开 3 mm 厚的铱块,其溶解能力(以可溶解 Ir 的厚度表示,mm)与温度、时间的关系见表 34-6。表面覆盖食盐并用炭棒搅拌(800℃、2.5 h),细粉状铱在各种锌加入量及粒度(以通过 100 目表示)时的溶解情况,见表 34-7。实际上,铱常用锌(如 200 g 铱粉用 1 kg 锌)在 800 ~ 850℃ 条件下处理 2.5 ~ 3 h,表面覆盖食盐并搅拌,一次可分解 80% ~ 90%,未分解部分可再加锌反复处理。

表 34-6 温度、合金化时间与锌溶解能力的关系 (mm)

合金化时间/h	600℃	700℃	800℃	900℃
1.0	0.04	0.05	0.08	0.13
1.5	0.05	0.07	0.12	0.19
2.0	0.06	0.10	0.15	0.25
3.0	0.07	0.13	0.18	0.34
4.0	0.10	0.14	0.22	0.40

表 34-7　细粉状铱在不同锌加入量及粒度时的溶解情况

Zn 加入量/%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
铱粒小于 100 目者所占比例/%	13	15	32	42	62	85	94	95	82	79
溶解程度	未溶完	未溶完	未溶完	可溶完	溶完	溶完	迅速溶完	迅速溶完	迅速溶完	迅速溶完

注:100 目 =0.15 mm。

铂 - 铱合金,特别是当 $w(Ir) \geqslant 10\%$ 时,直接用王水溶解速度极慢,通常用锌碎化处理。按 $m_{料}:m_{锌}=(4\sim5):1$ 混合(视形状及粒度可适当增减),约 800℃时熔炼成为锌合金,为防止锌高温氧化挥发,试料的表面需覆盖 5 ~ 10 mm 厚的 NaCl(30 号石墨坩埚约需 1 ~ 2 kg),保温时间约 2 h,至废料熔完为止。出炉时,将熔体倒入铁盘中,凝固前人工尽量捣碎,以便于酸浸。锌合金用 HCl 溶解除去锌后,铂、铱则以极细的粉末留在不溶渣中。所得滤渣用王水溶解,用量一般为 $m_{王水}:m_{料}=5:1$(视溶解完全程度而增减),分批(2 ~ 3 批)加入,每批需在室温下先加完 HCl 再缓慢加入 HNO_3(加入速度视反应激烈程度而定),加完 HNO_3 后加热至 70 ~ 80℃,待反应减慢后,滗出溶液,另加一批王水直至溶完为止。全部王水溶解液加 HCl 赶硝,再加水赶游离 HCl 3 次,赶硝完毕后,稍稀释以除去不溶残渣(暂存,待进一步处理)。

(2) 锡碎化。由于锌沸点较低(906℃),在 800 ~ 850℃已明显挥发,因此可用锡(熔点 231.9℃,沸点 2270℃)碎化。锡碎化用于处理 Ir - Rh 热偶废料,先在摩擦压力机上压碎废料,接着用铁研钵捣磨成粒度为 1 ~ 2 mm 的细粉,再用王水溶去可溶物,清水洗净,烘干备用。按 $m_{料}:m_{锡}=1:7$ 配料,覆盖剂为 NaCl 和 KCl(比例为 1:1;其中,NaCl 熔点 800.4℃、沸点 1413℃,KCl 熔点 790℃、沸点 1500℃,混合加入可降低熔点),在 30 号石墨坩埚中熔炼(800℃),熔块用盐酸除锡后得 Ir - Rh - Sn 合金粉,用王水溶解、赶硝,最后分离、纯制,其碎化溶解结果见表 34-8。曾对锡碎化能力进行过考察,得知厚度不大于 5 mm 的 Ir - Rh 合金都能用锡碎化。当用合金量 4 倍的锡在 1000℃下熔融 4 h 时,ϕ10 mm 的 IrRh40 锭可全部熔融并合金化。

表 34-8　Ir - Rh 合金废料的锡碎化和王水溶解情况

批　号	合金成分	废料量/g	加锡量/g	覆盖剂量/g	王水不溶渣含 Ir/g	王水不溶渣含 Rh/g	铱溶解 Ir 直收率/%	铑溶解 Rh 直收率/%
1	IrRh40	250	1750	200	0.58	13.86	99.62	86.14
2	IrRh40	250	1750	200	0.62	14.58	99.59	85.42
3	IrRh29	280	2100	200	0.56	13.32	99.72	78.12

(3) 复合碎化剂。为了提高碎化效率,曾提出复合碎化剂专利,如 Al(Al 熔点 658℃,沸点 2057℃) - Zn(质量分数为 10% ~ 90%)基合金,按 $m_{合金}:m_{待碎化物料}=(5\sim10):1$ 配料,在700 ~ 1200℃下熔融,用 HCl 浸出,浸出渣采用水溶液氯化溶解。

由于复合碎化剂是多元合金,各组元和贵金属的合金化机理不尽相同,故有可能满足碎化效率较高(一般均能达到全部碎化)、速度较快(多数物料可在达到选定合金化温度后数分钟至数十分钟内完成)、所得贵金属粉末更细(平均粒度为 0.0061 ~ 0.0073 μm)的要求,从而有利于水溶液氯化溶解,达到溶解速度快、溶解率高的目标。将 75% Al 和 25% Zn 按熔

点高低顺序放入电炉熔化、铸锭、冷却脱模后，将所得的合金轧片备用。然后将 Pt – Ir、Pt – Rh、Rh – Ir 合金废料及锇铱矿片粒，按照 $m_{物料}:m_{碎化剂}=1:8$ 的比例混合，置于石墨坩埚内，加入覆盖剂 NaCl。在马弗炉中加热至选定温度，保温一段时间，出炉时将熔融合金倾倒于铁盘内，在凝固前用金属棒搅碎，让其自然冷却至室温。浸出时，先用体积分数为 10% 的 HCl 溶液浸出，视浸出情况再补加 HCl，整个过程直到浸出结束时都应保持 pH < 1。过滤后，以 1% HCl 洗涤，再用水洗，于 110℃ 烘干（对锇铱矿碎化粉，采用自然或真空减压干燥），分出未碎化的残余物料，其碎化效果见表 34-9。其中，PtIr25 合金片碎化后的粉末可全部溶解。不同碎化剂对 PtIr25 的碎化效果（见表 34-10）说明，用复合碎化剂的效果明显优于锌。

表 34-9 AlZn25 碎化剂的碎化效果

被碎化物料名称	形状及尺寸 /mm	物料量 /g	碎化温度 /℃	保温时间 /min	残余量 /g	备 注
PtIr25	片，厚 0.24 ~ 0.34	1.000 5.000 5.001 5.000 1.002	850 850 850 850 850	5 5 5 5 0	0 0 0 0 0	烘干
PtRh10	丝，ϕ0.5	0.024 1.005	850 850	0 0	0 0	烘干
锇铱矿	片、粒	5.00 15.0 20.0 20.1	850 850 850 850	180 180 180 180	0 0 0 0	自然或真空减压干燥
IrRh40	丝，ϕ0.5	0.026 0.029 0.036	900 900 1000	180 150 90	0 0 0	烘干

表 34-10 不同碎化剂对 PtIr25 碎化的效果比较

物料量/g	碎 化 剂	粉末增重率/%	粉末平均粒度/μm
5.001	Zn	40.1	0.14
3.002	AlZn50	2.27	0.0061
3.004	AlZn25	10.9	0.0063
3.003	AlZn10	19.9	0.0073

34.2.2.4 铝热合金化熔炼法

铝热合金化熔炼法由南非研究、发展并用于生产，可根据物料成分及品位，用不同的操作方法处理。将铝、铁和难溶的贵金属精矿一起经高温熔炼，使贵金属与铝、铁合金化而与其他组分分离。合金用酸溶解铝、铁等贱金属后，贵金属即转变到高分散的活性易溶状态，可以 $HCl-Cl_2$ 溶解获得高浓度贵金属溶液。

以副铂族为主的残渣（贵金属合计品位高于 40%）为原料，其成分为：Pt 5.5%、Pd 3.8%、Au 0.8%、Rh 9.8%、Ru 17.1%、Ir 2.9%、Os 1.9%、Ag 1.4%，并含合计约 35% 的 Cu、Fe、Ni、Pb，直接用王水或 $HCl-Cl_2$ 溶解，溶解率为：Pt 86.3% ~ 89.3%、Pd 74.5% ~ 76.2%、Au 90.2% ~ 92.9%、Rh 7.6% ~ 8.5%，Ru、Ir、Os 皆低于 2.5%；即使先在 900℃ 用

氢还原预处理后再用王水浸出，Rh、Ru、Ir、Os 的溶解率仍低于 15%。用铝热合金化熔炼法处理，王水（$HCl-Cl_2$）溶解率提高为：Pt 99.5%（99.1，括号内数据为 $HCl-Cl_2$ 溶解率，下同）、Pd 99.2（99.8）%、Au 99.6（99.8）%、Ru 98（97.1）%、Rh 98.5（98.9）%、Ir 98.3（97.4）%、Os 97.6（98.6）%。该方法用于处理富铑、铱、钌残渣及粗铑时，也皆可获得高于 99% 的溶解率。

高品位贵金属物料（品位高于 50%）与一定量的铝，在高于 1000℃ 及惰性气氛下熔炼为铝合金，铝溶解除去后得到易于溶解的贵金属细粉，可用 $HCl-Cl_2$ 溶解。溶解 2 h 后，Pt、Pd、Au 的溶解率高于 99%，Rh、Ir、Os、Ru 的溶解率高于 97%。

对于贵金属品位较低（品位低于 30%）的粗精矿，则需要先富集和分离硅酸盐。即将精矿和炭粉、石灰混合制粒，在 800℃ 下还原焙烧，焙砂和铁屑在电炉中（1600℃）熔炼为含 50% 贵金属的铁合金；分离炉渣后，按 $m_{铝}:m_{贵金属}=0.4:1$ 向熔体中加入铝屑，产出铝铁合金，酸溶解大量贱金属后，滤渣用 $HCl-Cl_2$ 溶解 2 h。用此法虽然可以获得贵金属的高溶解率，但需先用铁高温捕集造渣（渣中含贵金属达 2% ~3%）及消耗大量的酸溶解贱金属。

粗铑（纯度大于 99%）用王水在 90℃ 下溶解 2 周，其溶解率仅为 60%；若与 Al、Fe_2O_3 混合熔融使之铝合金化，用酸浸出合金中的 Al、Fe 后，细铑粉在王水中 90℃ 条件下溶解 20 min，溶解率就可达 90%。品位达 60% 的 Rh、Ru、Ir 物料（王水不溶渣）用王水或 $HCl-Cl_2$ 都很难再溶解，若与铝粉混合进行铝合金化，用酸浸除去贱金属后，用 $HCl-Cl_2$ 溶解 2 h，Rh、Ru、Ir 的溶解率则分别高于 91%、95%、96%。此法经简化后获得专利权，可用于处理粗铑或铑含量高（品位高于 10%）的合金。条件为：$m_{贵金属}:m_{铝}=1:(4.5\sim5.5)$，混合均匀，放入石墨坩埚或瓷坩埚内，1000 ~1200℃，保温 4 h，合金用 HCl 浸出（始终保持 pH <1，自热进行），除铝后的金属粉末用 $HCl-H_2O_2$ 溶解。铑溶液用溶剂萃取、离子交换提纯、甲酸还原、氢还原，可得 99.99% 的纯铑粉，直收率为 90% ~95%。

34.2.2.5　锍熔 - 铝热活化法

1984 年，曾针对低品位含贵金属渣提出“从废料及残渣中回收铂族金属”专利，将含贵金属残渣与含硫浸滤渣及熔剂高温熔炼，产出的含贵金属铜锍与炉渣分离，氧化除去铜锍中多余的铁、镍后，再用铜或镍、铁中选择的某种金属与铜锍熔融，将贵金属捕集在金属相中。中国在此基础上，针对低品位（低于 10%）或难处理的含贵金属（Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru）物料，发明了“低品位及难处理贵金属物料的富集活化溶解方法”，包括熔炼金属锍、铝合金化、酸浸出贱金属、酸氧化介质溶解贵金属等几个步骤，该方法的要点是：

（1）利用物料含有的或添加的铁、镍、铜及其他重有色金属硫化物中的一种或数种，适量加入熔点为 550 ~1000℃ 的钠硼玻璃渣，在 900 ~1300℃ 下熔炼，使贵金属捕集于锍相或金属相中，物料中所含的造渣组分（如硅、钙等）则与钠硼玻璃渣形成熔点为 790 ~850℃ 的低熔点渣，渣、锍分离后，渣中贵金属可降至约 30 g/t，锍中贵金属直收率高于 99.6%。

（2）富集了贵金属的锍，添加质量比为 0.5 ~3 倍的铝，在 1000 ~1200℃ 下熔炼，使其铝合金化。

（3）铝合金用 1 ~4 mol/L 的稀盐酸或稀硫酸加热（高于 90℃）溶解除去贱金属，应保持溶液中铝及贱金属离子总质量浓度小于 150 g/L，固液分离后，滤液不含贵金属，可排弃或并入贱金属回收系统，滤渣为贵金属品位高于 50% 的活性精矿。

(4) 活性精矿用盐酸加氧化剂(如氯气、过氧化氢)溶解全部贵金属,溶解率高于 99.6%。

此发明的主要优点是:

(1) 处理物料的适应范围宽,贵金属品位为 0.1% ~20%、$m_{贵金属}:m_{贱金属}=1:(1\sim25)$、$SiO_2$ 和 Al_2O_3 含量较高的物料及难处理物料,皆可处理;

(2) 在活化贵金属使其转化为易溶解状态的同时,进一步分离了 SiO_2、Al_2O_3 及贱金属;

(3) 贵金属精矿品位高、活性好,贵金属溶解率及金属回收率高,并为后继的分离、提纯工艺创造了有利条件;

(4) 工艺过程简便,对设备要求不高,溶解迅速,周期短。

发明者已用此法处理的物料有:

(1) 低品位,即金和铂族金属合计品位为 0.32% 的物料,成分为:Au 0.113%,Pt 0.094%,Pd 0.076%,Rh、Ir、Os、Ru 合计 0.033%,贱金属为:Cu 4.7%、Ni 4.1%、Fe 10.2%、S 14.1%,造渣成分为:SiO_2 11.1%、CaO 12.5%。经该方法处理后,用 $HCl-Cl_2$ 溶解,所有贵金属的溶解率皆高于 99.8%。

(2) 中等品位,如含金和铂族金属合计品位为 7.75% 及含贱金属为 19.1% 的物料,溶解率皆高于 99%。

34.2.3 优先蒸馏锇、钌 - 选择性溶解

氯酸钠加入到硫酸介质中,加热时可分解产生新生态的氧,从而使物料中的锇、钌及其氯配合物氧化为四氧化物而挥发,反应如下:

$$3NaClO_3+3H_2SO_4 = 3NaHSO_4+HClO_4+Cl_2+4[O]+H_2O$$

$$Os+4[O] = OsO_4\uparrow$$

$$[OsCl_6]^{2-}+4[O] = OsO_4\uparrow+6Cl^-$$

$$Ru+4[O] = RuO_4\uparrow$$

$$[RuCl_6]^{2-}+4[O] = RuO_4\uparrow+6Cl^-$$

其他的铂族金属则被氧化,并与氯离子形成氯配合物进入溶液。基于这些反应,建立了优先蒸馏锇、钌 - 选择性溶解贵金属的新工艺,用于处理金川公司冶炼厂活性精矿,成分为:Cu 1.10%、Ni 4.03%、Pt 2.84%、Pd 0.83%、Rh 0.185%、Ir 0.28%、Os 0.18%、Ru 0.41%、Au 0.55%(铂族金属和金合计品位为 5.275%)。锇、钌呈四氧化物挥发,并在吸收液中分别回收,回收率高于 97%,并使高于 95% 的铂、钯、金,高于 86% 的铑、铱和高于 98% 的铜、镍都进入溶液,其分配见表 34-11。

表 34-11 贵金属精矿用氯酸钠 - 硫酸处理时各金属的分配 (%)

产物名称	Os	Ru	Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Cu	Ni
吸收液	约 100	约 100							
蒸残液	0.11	0.34	约 100	约 100	97.3	86.7	86.9	98.4	约 100
蒸残渣	0.44	0.49	2.3	2.0	1.6	1.3	0.36	1.3	1.1

在整个反应过程中，各金属氯化率与 $NaClO_3$ 用量的关系见图 34-2。依据不同金属及化合物的氯化顺序，可以大体上分为如下几个阶段：(1) 贱金属及其硫化物最先被氯化；(2) 电位达 640 mV 以后，钌、铑、锇迅速氯化，大量贱金属及其硫化物则继续被氯化，使溶液电位出现第一个平台；(3) 继之，当溶液电位达约 1000 mV 后，铂、钯等大量物质都参加反应，溶液电位出现一个新的平台；(4) 金、铱在最后完成氯化。随着物料不断溶解、溶液电位缓慢提高，在大部分物料氯化进入溶液后，溶液电位则迅速增加。

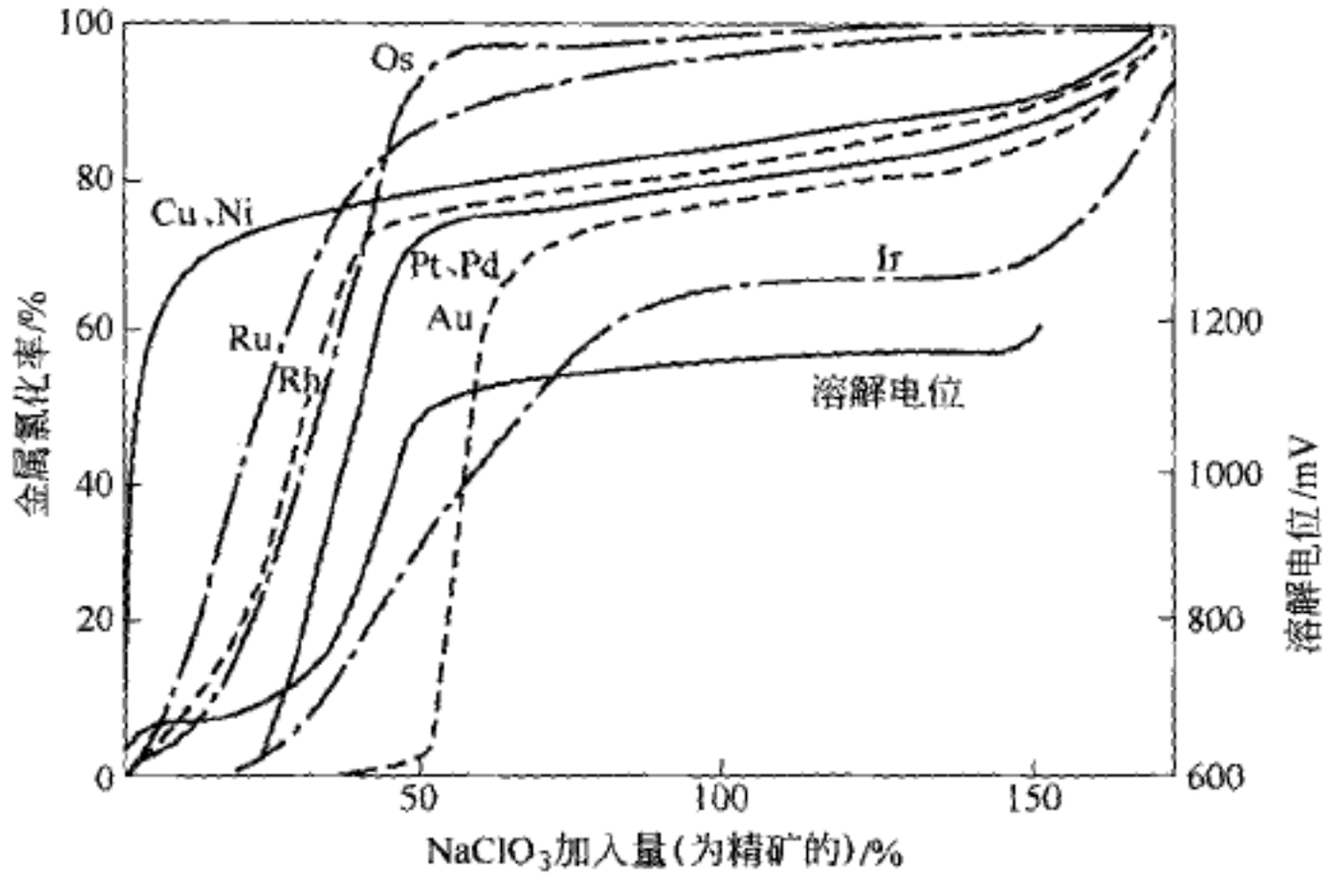


图 34-2　铂族精矿用氯酸钠氯化浸出时各金属的氯化率
（条件：1.5 mol/L H_2SO_4，液固比为 5，95℃）

对于锇、钌的氧化过程，可用图 34-3 加以说明。从图 34-3 看出：钌生成 $RuCl_6^{2-}$ 进入溶液，再被氧化挥发；而锇是直接（或同步）氧化为 OsO_4，进入溶液的很少。初期，当 Os、Ru 浓度较高时，此反应很迅速，易产生“暴沸”，需要注意控制氯酸钠的加入速度。

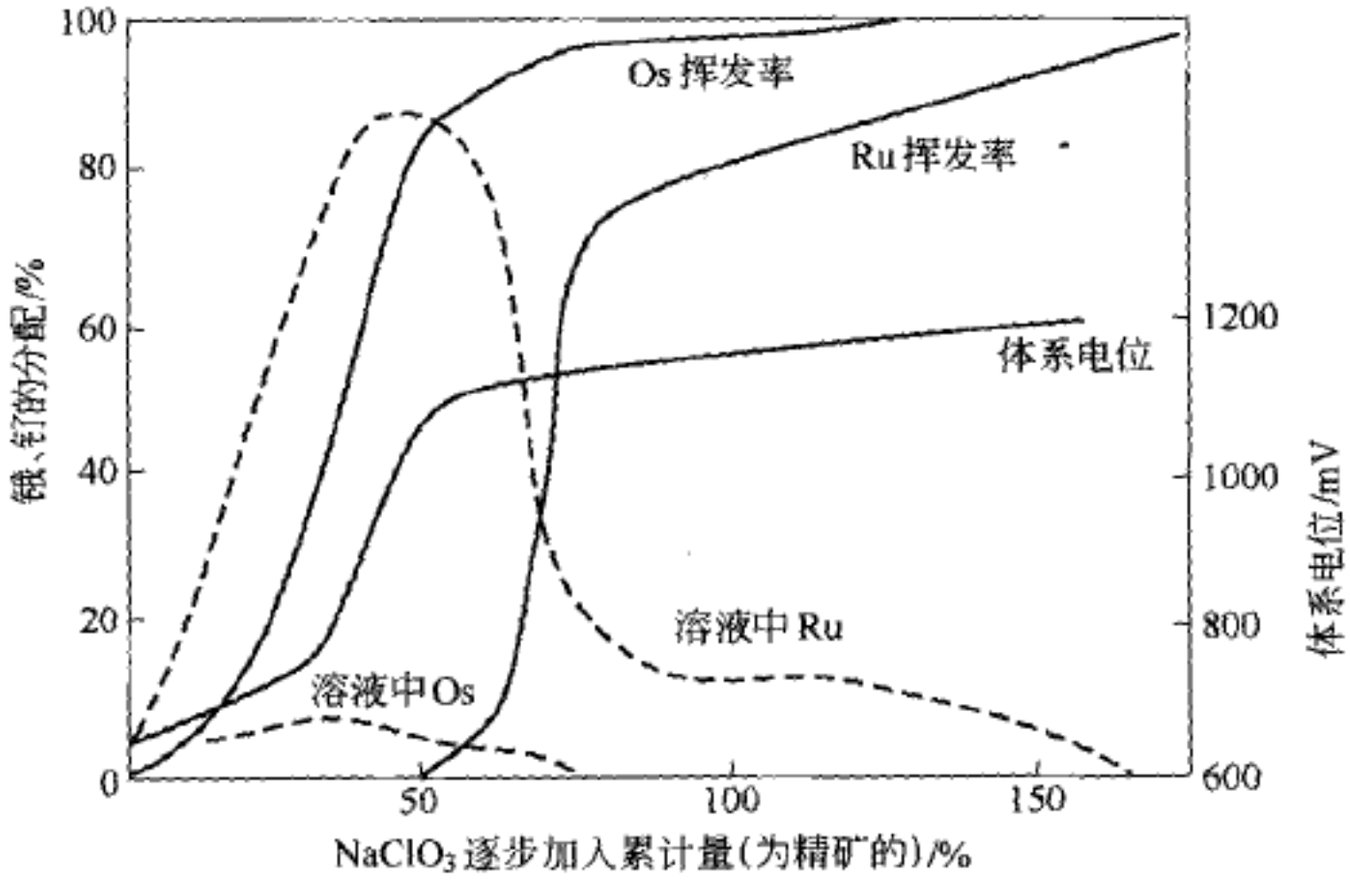


图 34-3　锇、钌溶出及挥发率

优先蒸馏锇、钌 - 选择性溶解贵金属的工艺，在耐酸搪瓷反应釜中进行生产。反应釜的出气口串联六级吸收釜，前三级装入 5 mol/L HCl 并加入适量酒精，吸收挥发的 RuO_4；后三

级为 20% 的 NaOH 加入适量酒精，吸收挥发的 OsO_4。锇、钌蒸馏结束后，分别放出浓度较高的第一级吸收液，分送 Os、Ru 精炼工序；后二级吸收液用于作处理下批物料的一、二级吸收液，并将新配吸收液用于第三级。由于微量的 RuO_4、OsO_4 就可以使酸性硫脲分别显示出红色和蓝色，故常用沾有酸性硫脲的棉球放在吸收管道中，以检测蒸馏的进程和终点，当棉球无色时，表明 Os、Ru 已经氧化、挥发完全，整个蒸馏过程一般需要 8 ~ 12 h。

为了使物料中的贵金属完全溶解、减少氯酸钠用量和尽量避免大量引入钠离子，当锇、钌蒸馏结束后，应及时断开吸收系统，并向釜中补加浓盐酸和通入氯气，即采用 $HCl - Cl_2$ 体系继续溶解其他贵金属，贵金属的最终氯化溶解率为：Pt 99.4%、Pd 99.5%、Au 98.8%、Rh 99%、Ir 96.5%。

34.2.4 氯化焙烧—浸出及熔盐氯化

贵金属与氯气的反应通式为：$Me + n/2Cl_2 = MeCl_n$，各氯化物分解温度为（AgCl 为沸点）：AgCl 1564℃、$PdCl_2$ 1297℃、$RuCl_3$ 770℃、$PtCl_2$ 581℃、$OsCl_3$ 578℃、$AuCl_3$ 379℃。

氯化焙烧的目的是使贵金属进入溶液，因此通常是使其转化为可溶解的氯化物或氯配位盐。和水溶液氯化相比，氯化焙烧的操作更麻烦，要求的设备、技术条件也较高，因此一般只用于水溶液氯化法难以处理的物料，如 Ir、Rh 及其合金。氯和铑、铱反应能够生成 MCl、MCl_2、MCl_3 型化合物，但无水的 $RhCl_3$、$IrCl_3$ 难溶于水、酸和王水。通氯气并加 NaCl 焙烧，则可使铱、铑转化为可溶于水的钠盐，如粗铑粉 200 g 与食盐 400 g 在乳钵中混合，放入石英舟并置于石英管中，在约 700℃ 条件下通 Cl_2 3 ~ 3.5 h，铑即成为可溶性盐 Na_3RhCl_6。铑的氯化率与温度和时间的关系见表 34-12。

表 34-12 铑的氯化率（即 Na_3RhCl_6 获得率） （%）

加热时间/h	氯化反应温度/℃							
	300	400	500	600	700	800	900	1000
1			30	45	60	59	54	50
2	45	50	55	65	85	70	56	30
3	48	54	63	85	88	56	30	8

含铂、铑物料提取铂以后剩下的粗铑（黑）粉，成分为：Rh 41.74%、Pt 7.44%、Fe 10.6%，少量 Sn、Al、Si 和微量铱等，其中，铑大多数呈氧化物状态存在，较难用王水溶解。该物料与氯化钠混匀，装入石英舟并放入管式炉内，于 600℃ 通氯气氯化后用水加热浸出。经过数次氯化，可使物料中 98.5% 的 Rh、99.5% 的 Pt 进入溶液。

难溶合金 IrRh40，可用氯化焙烧 - 浸出使其转入溶液，并可利用 K_2IrCl_6 难溶于 KCl 溶液而 K_2RhCl_6 易溶于其中的性质差异来实现铑、铱的初步分离。条件考查时，将 1 g 合金配入 NaCl（对丝状样品，用于垫底及表面覆盖；对于粉末样品，则在玛瑙乳钵中磨细、混匀）放入石英舟，室温下置于石英管中，放入管式电炉，通 Cl_2 后升温至指定温度，恒温达指定时间后降至 450 ~ 500℃，将舟移至炉口，在氯气中冷却至室温。氯化产物用水溶解铑、铱氯配合物及 KCl 后，过滤烘干，根据样品前后质量差计算氯化溶解率。

（1）用直径为 0.50 ~ 0.52 mmIrRh40 合金丝考查了温度、KCl 用量、氯化时间和氯气流速对铱铑合金丝氯化溶解率的影响，试验结果见图 34-4 ~ 图 34-6。

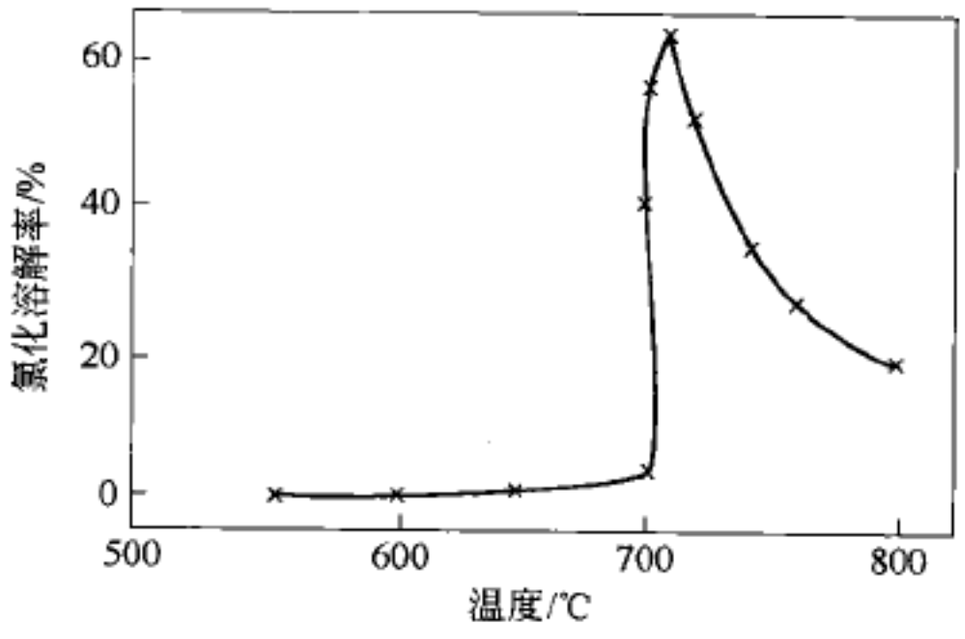


图 34-4 铱铑合金丝氯化溶解率与温度的关系
($m_{KCl}:m_{合金}=6$,1 h,氯气流速为 80mL/ min)

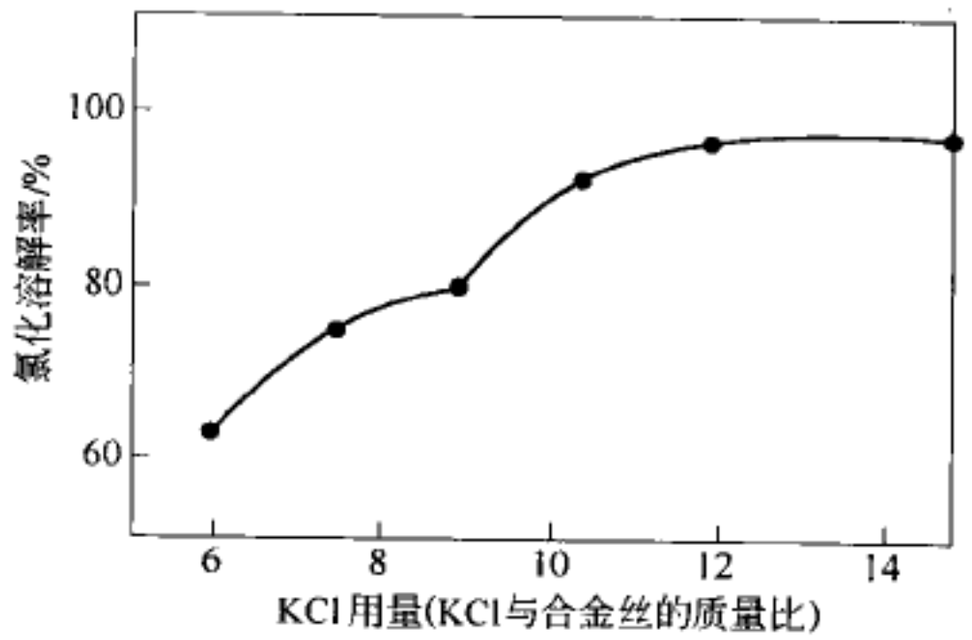


图 34-5 铱铑合金丝氯化溶解率与 KCl 用量的关系
(氯化温度为 720℃,恒温 1 h,氯气流速为 80m L/min)

(2) 合金丝的直径与氯化溶解率的关系见图 34-7。

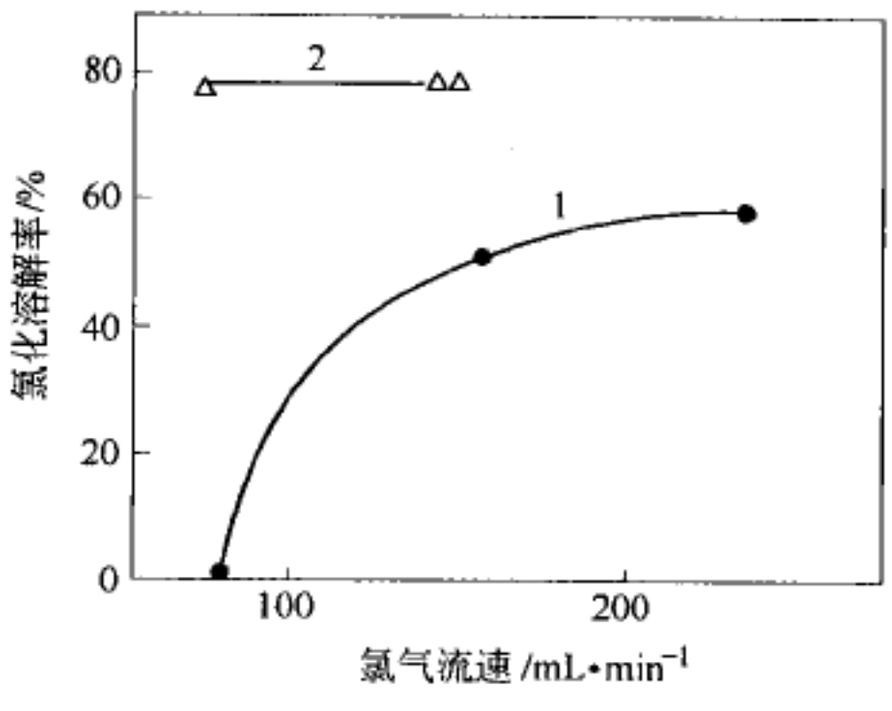


图 34-6 铱铑合金丝氯化溶解率与氯气流速的关系
1—$m_{KCl}:m_{合金}=6$,700℃;2—$m_{KCl}:m_{合金}=9$,720℃

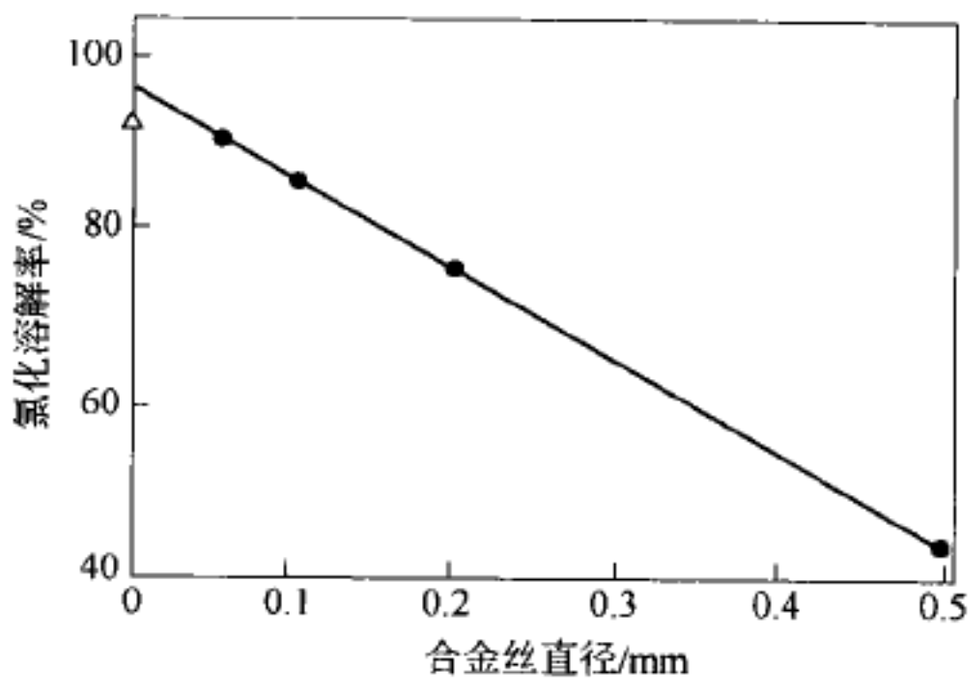


图 34-7 铱铑合金丝氯化溶解率与合金丝直径的关系

(3) 铱铑合金粉氯化焙烧 - 浸出。棒、锭状物料经锡碎化 - 盐酸脱锡后获得的合金粉,一般粒度为 10 μm,少数为 20 ~ 30 μm,极少数达 40 μm,并有相当数量的细粉(粒度为 1 ~ 2 μm),但放置时常聚集为较大的颗粒。IrRh40 合金粉氯化溶解率与温度、KCl 用量的关系见图 34-8 和图 34-9。氯气流量在 50 ~ 250 mL/min 范围内变化时,氯化溶解率从 90% 缓慢增至 95%。粉料氯化曲线形状明显不同于合金丝,这主要是由于合金粉的比表面积大、氯化速度快,KCl 用量显著减少。

(4) 实验测定:在 $w(KCl)\geqslant 10\%$ 的溶液中,13℃时,呈 K_2IrCl_6 状态的铱仅可以溶解 0.013 ~ 0.035 g/L,比以 K_3RhCl_6 状态溶解的铑约低 150 倍。利用此性质,可在室温(约 30℃)下初步分离,获得含铱约 5% 的氯铑酸钾溶液和含铑约 5% 的氯铱酸钾溶液。

对含 Pt、Pd、Rh、Ir 等贵金属的粉末废料,也可添加 NaCl 在高温下通氯气氯化。物料与 NaCl 混匀,放入石墨(黏土)坩埚在 500 ~ 550℃ 下保温氯化 1 h,再在 750 ~ 780℃ 下保温氯化 1 h。此时,坩埚内的物料已经熔融,故可称为“熔盐氯化”。氯化后的物料趁热倾入不锈钢盘中,待冷却后进行浸出。铂族金属的总浸出率可达 99% 左右,其中含有的银以 AgCl 形式留在不溶渣中。氯化可采用两种方式进行:(1) 在 ϕ100 mm 的石英管中,将配好的粉料

分装在两个 ϕ85 mm 的石英舟中加热，在封闭的石英管中通入氯气，尾气经过碱液吸收。待物料冷却后，用水冲洗石英舟、出料。(2) 在 ϕ120 mm 的石墨(黏土)坩埚中加入配好的粉料，经插入粉料中的瓷管通入氯气，氯化后将物料倾入不锈钢盘中。用此法已进行过数十千克物料的扩大试生产。

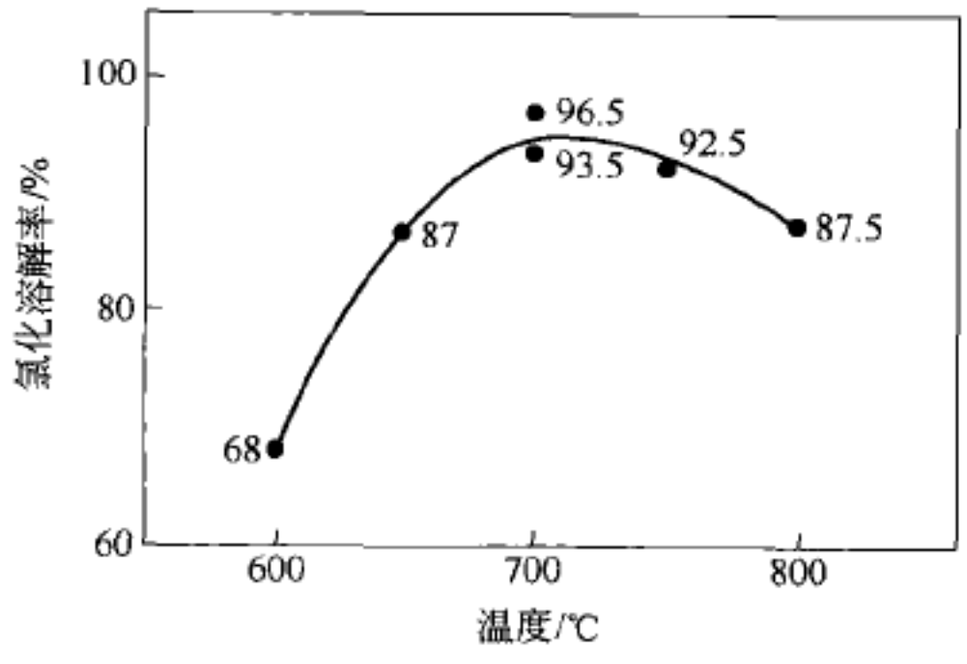


图 34-8 铱铑粉氯化溶解率与温度的关系
(m_{KCl}: $m_{合金}$ =6，恒温 1 h，氯气流速为 80 mL/min)

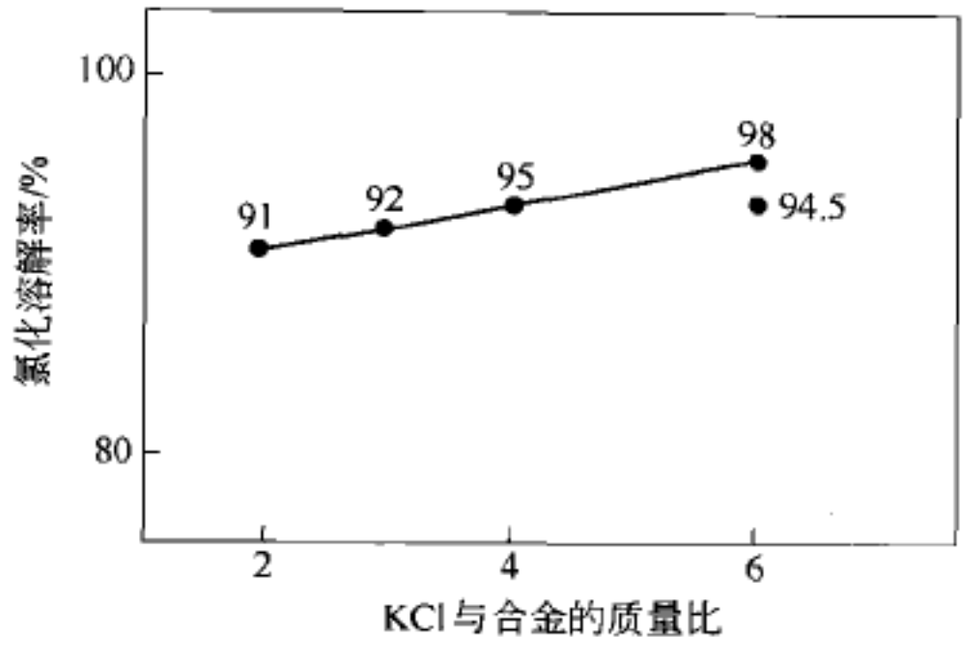


图 34-9 铱铑粉氯化溶解率与 KCl 用量的关系
(700℃，恒温 1 h，氯气流速为 80 mL/min)

两种方式的实践证明：采用石墨(黏土)坩埚氯化，因氯气直接通入物料内部，氯化效果较好；并可趁热倾出物料，不仅缩短氯化周期且能提高浸出效果；坩埚可多次使用，成本较低。但尾气含 Cl_2 较高，需要处理，一般采用碱液吸收、循环淋洗等措施以消除废气污染，这就比在石英管中的氯化困难得多。此法与前述的氯化焙烧相比，具有周期短、总浸出率高、成本低等优点，可处理不同品位和成分的铂族金属粉料。

34.2.5 电化溶解

电化溶解法是将被处理的物料作为阳极，在电解槽中通直流或交流电溶解，分为直流电化溶解法和交流电化溶解法。

直流电化溶解法是将混杂的金属物料作为阳极，通以直流电，在酸性或碱性电解液中进行溶解，控制电解槽电压使阳极中的贵金属选择性溶解或全部溶解。电化溶解法应控制电解槽电压，使贵金属配离子不在阴极上析出；并可根据贵、贱金属的电极电位(两者相差较大)控制电解槽电压，实现贵、贱金属分离。该法可处理任何形状的物料。实践证明，用此法溶解钌粉，效果很好。

交流电化溶解法可用于处理片状、粉末及各种形状的贵金属及其合金。在交流电的作用下，金属溶解是在电解液中生成稳定配离子(在电流通过时也不会离解)的情况下进行的。它已成功应用于铂、钯、铑、钌、铱等铂族金属及其合金的溶解。

直流电溶解时，因易生成氧化物而常使阳极表面产生钝化现象，通常需采用补加交流电的方法进行溶解，以使电极表面的氧化物分解，消除钝化现象，以明显提高溶解率。因此，即使是用直流电溶解贵金属，也常在供电解槽使用的直流电压上再叠加一个交流电压，故大多数贵金属的溶解实质上都不是单纯采用直流电。

金属及合金的溶解速度取决于电流密度、电极有效面积、电解质溶液的种类及浓度、电极间距离和一系列其他因素(如温度、电极形状等)。主要影响因素有：

（1）电流密度。金属的溶解速度随电流密度的增大而加快，见图 34-10 ~ 图 34-12。

（2）电极有效面积。随电极有效面积的增大，金属的溶解速度增加，见图 34-13。

（3）电解质溶液的种类和浓度。需根据不同的金属或合金选用电解质，如铱在盐酸中溶解时，溶解速度随盐酸浓度增大而变慢（见图 34-10），但在硝酸中则随硝酸浓度增大而加快（见图 34-11）；且溶液温升不高，在大电流密度下也能进行溶解。铂铱合金的交流电化溶解速度则随盐酸浓度的增大而加快。钌阳极在硝酸溶液中钝化，在碱溶液中溶解。在氢氧化钠溶液中阳极溶解钌时，随电流密度的提高，生成过钌酸盐与钌酸盐的比例将提高，甚至可以生成四氧化钌；但在氢氧化钾溶液中阳极溶解时，未发现四氧化钌且对溶解有利。如在 0.5 mol/L 硫酸中引入 H_2O_2，用交流电化溶解铑的速度可增大 2 ~ 3 倍，这可解释为 H_2O_2 提高了在阴极半周期上溶解铑的速度。由此可见，电解液的组成对溶解过程有着重大的影响。

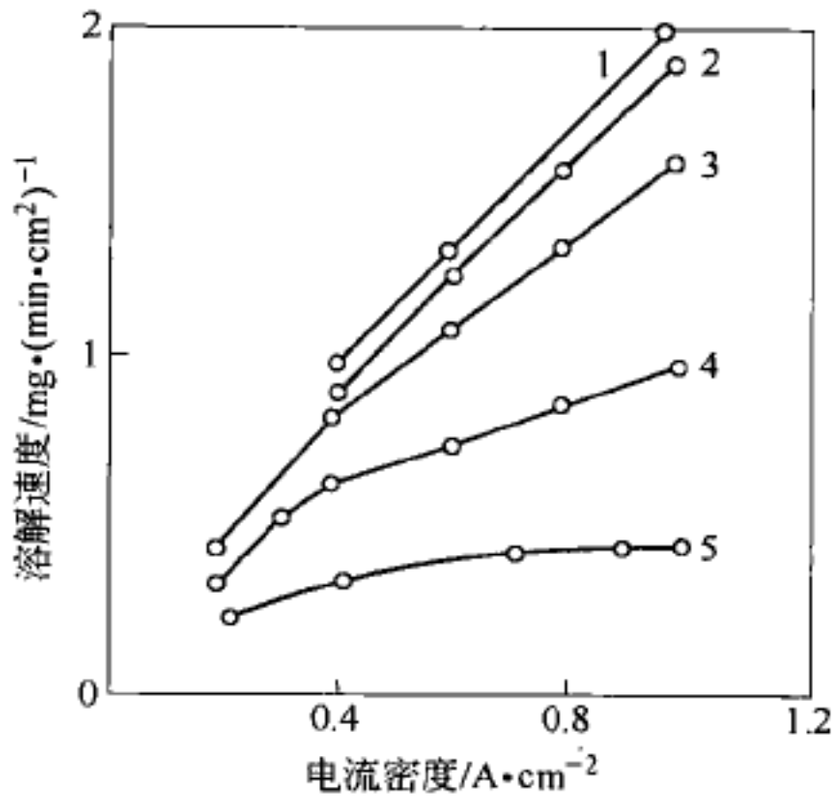


图 34-10　电解液中不同盐酸质量分数时电流（交流）密度对铱溶解速度的影响

$w(HCl)$：1—0.75%；2—1.5%；3—3%；4—6%；5—12%

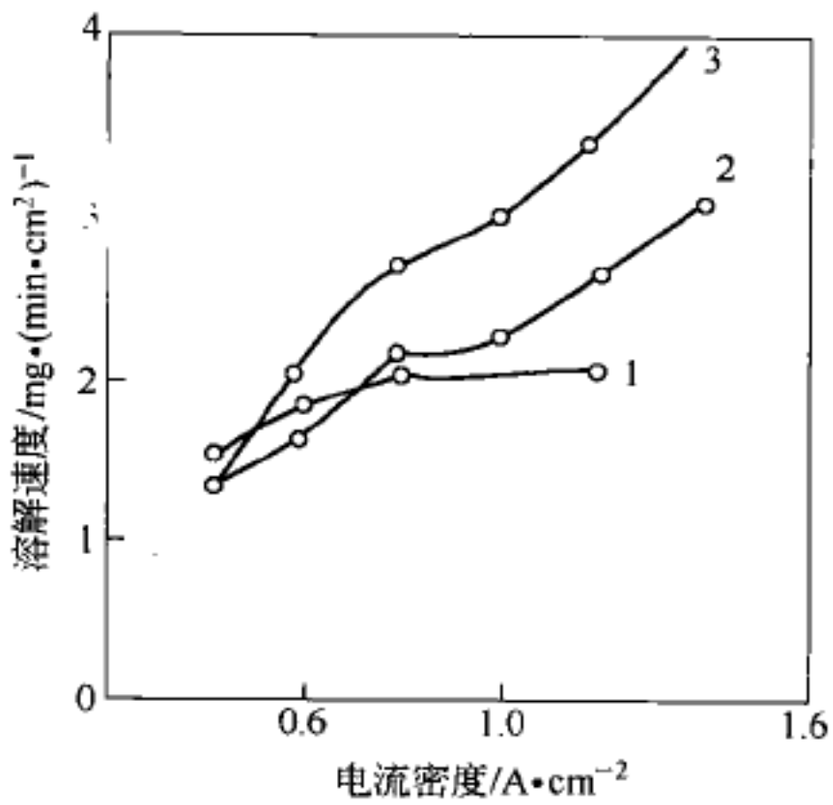


图 34-11　电解液中不同硝酸质量分数时电流（交流）密度对铱溶解速度的影响

$w(HNO_3)$：1—19%；2—24%；3—48%

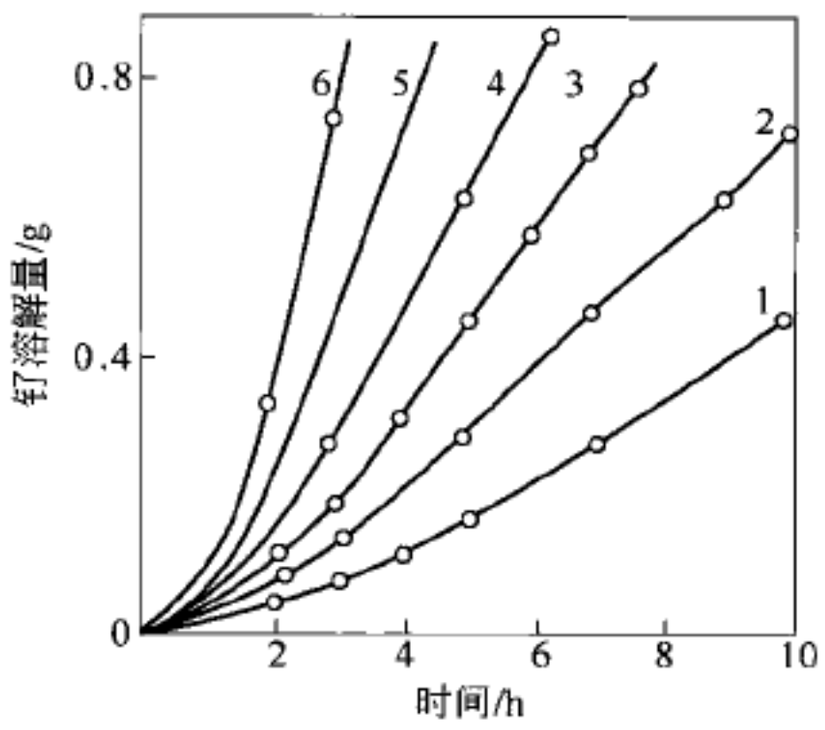


图 34-12　在各种电流密度时电解时间与钌溶解量的关系

电流密度：1—20 mA/cm²；2—30 mA/cm²；3—50 mA/cm²；4—70 mA/cm²；5—100 mA/cm²；6—150 mA/cm²

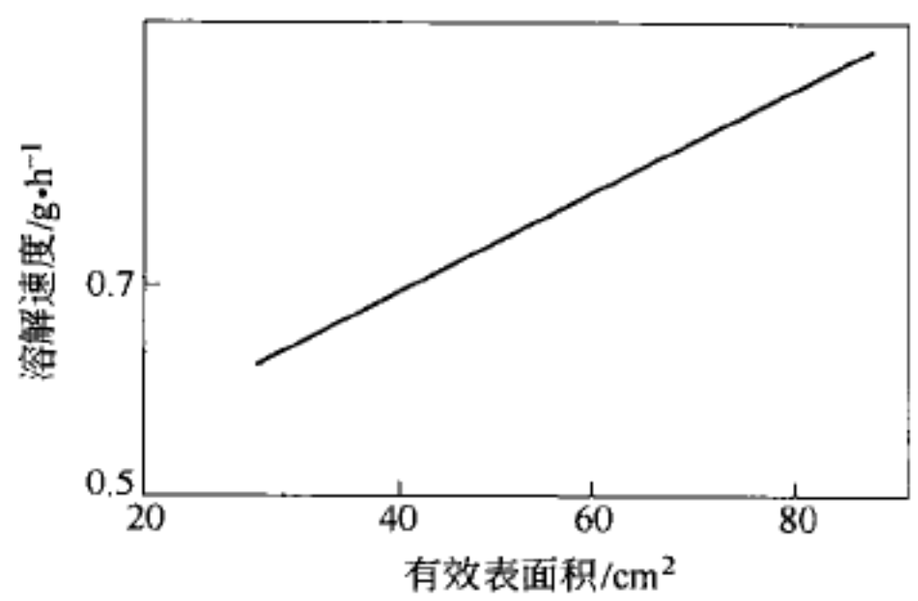


图 34-13　电极有效面积对铂铱合金溶解速度的影响

(4) 溶液温度。在电化溶解过程中电解液温度上升,但如果冷却电解液,则溶解速度下降。

(5) 阳极的形状及其在电解槽中安放的位置。阳极形状及安放电极时,如果彼此不对称,则电场也不对称,其结果是阳极表面上各点的电位不相同,也将对溶解过程产生影响。

(6) 感应期与钝化。阳极溶解某些合金(如钌钼合金)时可能出现钝化作用,加入过硫酸钾可以避免。合金上产生的钝化氧化膜,可在碱性甘露糖醇溶液中短时电解除去。在电化溶解的初级阶段都能观察到一个感应期(见图34-12中曲线的起始弯曲段),然后溶解才会明显进行,感应期随电流密度的增加而缩短。感应期的外部特征是:延长不析出氧的时间,这可能是由于钌粒子的表面被氧饱和,也可能是由于在表面同时生成氧化物(如 $RuO_2 \cdot 2H_2O$)。

上述影响因素说明:只有针对不同的处理对象、通过试验确定最佳条件,才能获得满意的溶解效果。下面举出一些电化溶解处理物料的实例。

(1) 铂铑合金的电化溶解。对铂铑合金的电化溶解工艺已进行过较系统的研究,结果表明:在盐酸溶液中,交流电化溶解铂铑合金不仅比王水溶解速度快,而且避免了二次污染和复杂的赶硝操作,可制备出有利于分离、提纯操作的溶液。铂、铑在HCl溶液中可能发生的电化学反应式如下:

$$Pt - 2e^- + 4Cl^- = PtCl_4^{2-}$$

$$PtCl_4^{2-} - 2e^- + 2Cl^- = PtCl_6^{2-}$$

综合式:

$$Pt - 4e^- + 6Cl^- = PtCl_6^{2-}$$

$$Rh - 3e^- + 6Cl^- = RhCl_6^{3-}$$

$$RhCl_6^{3-} - e^- = RhCl_6^{2-}$$

综合式:

$$Rh - 4e^- + 6Cl^- = RhCl_6^{2-}$$

固溶体态的Pt-Rh合金(试验用料为PtRh10),不同的合金组分具有其各自固有的氧化还原电位,这个电位介于铂和铑两个金属的电位之间。当阳极电位升到该电位值时,合金按两种组分的比例溶解进入溶液,其溶解量和电流密度、盐酸浓度、电解液温度(在50~250 mA/cm² 的电流密度范围内,升温不明显,需外加热)的关系分别见图34-14~图34-16(电解液体积为600 mL)。

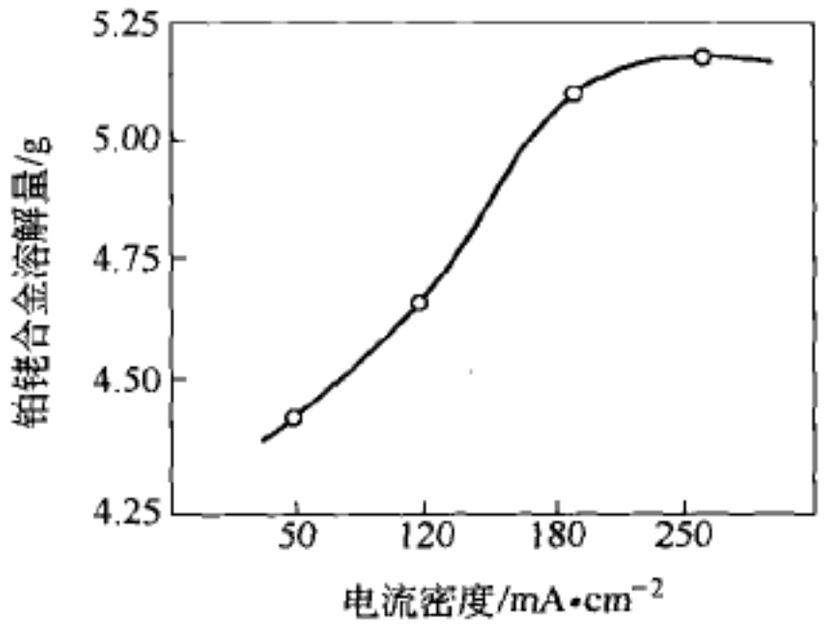


图34-14 电流密度对合金溶解量的影响

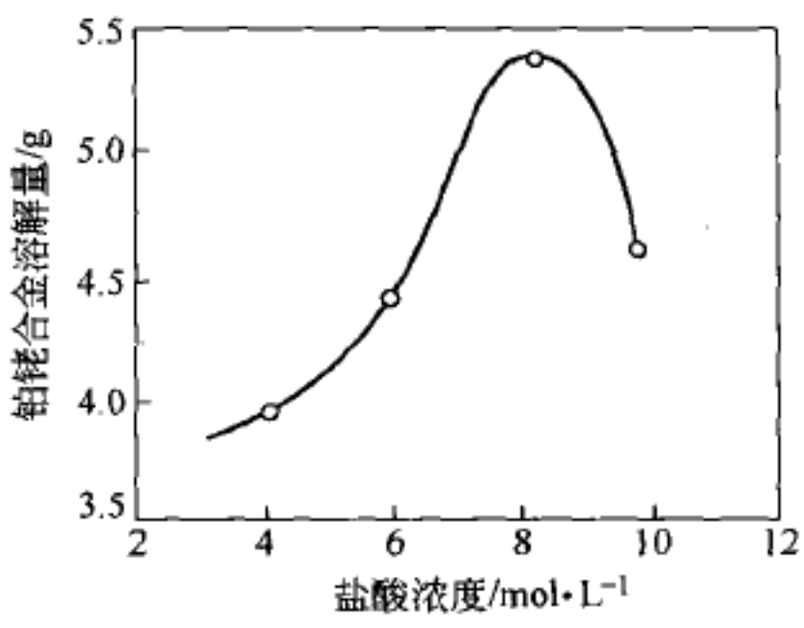


图34-15 盐酸浓度对合金溶解量的影响

当电化学溶解到一定程度时,因形成海绵铂、铑,给电溶过程造成不利影响。主要是铂、

铑在交流电的瞬间电位变为阴极时沉积下来；另外，电极吸附的氢也可以使铂、铑氯配阴离子还原为海绵铂、铑，使阳极溶解和阴极析出同时进行，达到一个动平衡。消除此现象的办法是向溶液中加入氧化剂。比较理想的氧化剂是过氧化氢，它不但氧化能力强，而且不污染溶液。过氧化氢加入量对合金溶解量的影响见图 34-17。过氧化氢的主要作用是：

1）改变瞬间阴极反应历程，抑制 H^+ 在阴极上放电（$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$，$\varphi^\ominus = 1.77$ V），使 H_2 生成量减少，从而抑制了氢与配离子的还原反应；

2）加入 H_2O_2 后，溶液中已形成的 $PtCl_4^{2-}$ 和 $RhCl_6^{3-}$ 被氧化生成 $PtCl_6^{2-}$ 和 $RhCl_6^{2-}$；

3）H_2O_2 加入到溶液中，将和 HCl 作用生成新生态的[Cl]，即发生反应 $2HCl + H_2O_2 = 2H_2O + 2[Cl]$，新生态的氯比氯气具有更大的氧化活性，因而在电极表面将发生铂和铑的氯化溶解反应，从而显著提高电化学溶解的速度。但 H_2O_2 加入量过多时，合金溶解量反而下降。

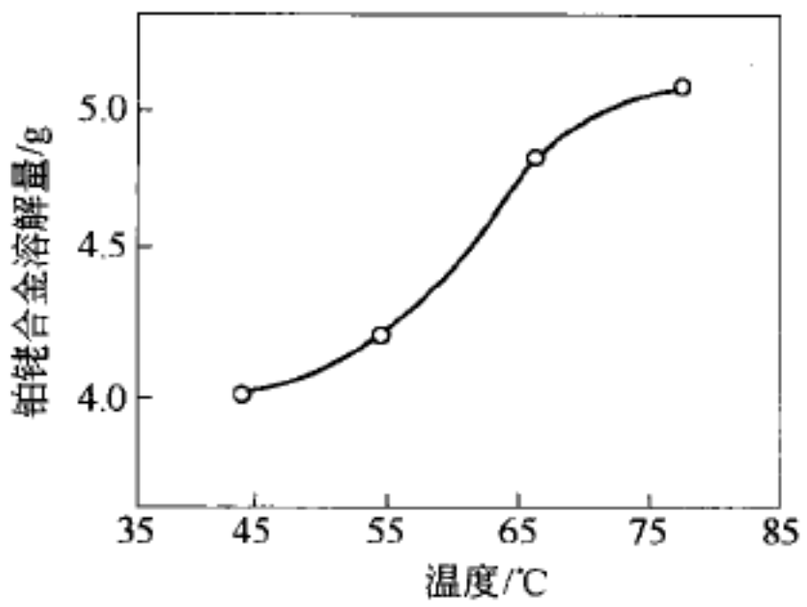


图 34-16　电解液温度对合金溶解量的影响

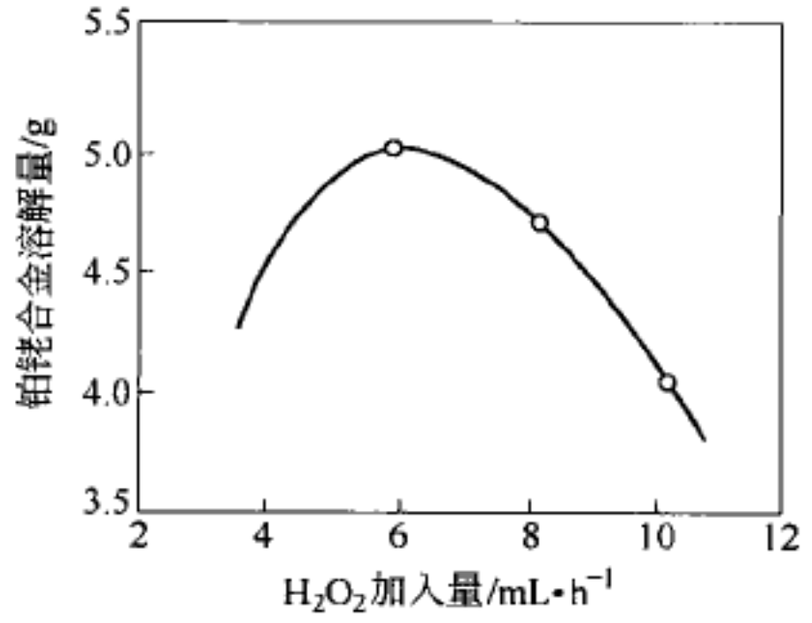


图 34-17　H_2O_2 加入量对合金溶解量的影响

对于 PtRh10 合金的电化学溶解，经研究确定的最佳工艺条件是：电流密度 180 mA/cm^2，盐酸浓度 8 mol/L，H_2O_2 加入量 6 mL/h，电解液温度 75℃。

（2）金铂合金的电化溶解。金铂合金也可用电化溶解法处理，物料成分为：Au 74.8%、Pt 25% 及少量的 Ru、Rh、Pd、Os、Ag、Cu、Ti、Fe 等。用水洗和盐酸煮洗后，装入处理干净的素烧黏土坩埚内，以 3∶1HCl（HCl 相对密度为 1.19）溶液为电解液。装废料的素烧黏土坩埚浸在电解液中作阳极，通交流电使金、铂与氯离子结合生成配合物而溶解（也可通直流电或叠加交流电的直流电）。

电化学溶解的条件为：槽电压 2～3 V，电流 2～4 A，电解液温度以 40℃ 为佳，电化溶解连续进行到电解液金的质量浓度达 80.3 g/L、铂的质量浓度达 17.2 g/L 为止。

电解液用 HCl 酸化至 H^+ 浓度为 4.5～6.5 mol/L，用 SO_2 还原金，使溶液变为橙色，此时溶液中含金 6.09×10^{-7} mol/L，并可获得纯度为 99.96% 的成品金。脱金液加热除去 SO_2，用 H_2O_2 氧化后以饱和 NH_4Cl 沉铂，灼烧可得纯度为 99.94% 的海绵铂。

34.3　传统分离方法

铂族金属精矿经过溶解或分组溶解处理后，进入溶液中的铂族金属还需要进一步与贱金属深度分离，并实现金和铂族金属及铂族金属之间的相互分离，得到单一的粗金属（化合物、配合物或盐类）或溶液后再分别纯制，获得单一金属或化合物产品。

传统的分离方法主要是基于分离对象的溶解度差异，除了少数差异十分显著而且沉淀极易分离、经过少数几次处理即可以较好实现分离的情况以外，往往由于差异不够大且在沉淀过程中产生共沉淀、吸附等现象，而需要反复地进行溶解、沉淀、固液分离等操作，才可能达到单个元素相互分离的目的。

传统的沉淀分离工艺精炼流程冗长、繁杂、周期长、效率低、试剂消耗大、贵金属直收率低、劳动强度大，为克服其缺点，人们不断地探寻新的方法和工艺。20 世纪中期，溶剂萃取和离子交换技术在基础研究、工艺开发、工程设计和工业实践等方面都取得了很大的进展，在贵金属的分离中不断得到应用。特别是自 20 世纪末期，国际著名的三大贵金属精炼厂，即国际镍公司阿克统精炼厂、英国 Royston 的 Matthey-Rusterburg 精炼厂和南非 Lonrho 精炼厂相继以现代化的溶剂萃取法、离子交换法取代传统工艺并大规模应用于工业生产以来，其已成为铂族金属分离提纯的主流工艺。

34.3.1 贱金属的进一步分离

铂族金属精矿溶解后，溶液中往往还含有相当数量的贱金属，主要是铁、镍、铜等，需要进一步除去，常规的分离方法是沉淀分离。

34.3.1.1 还原法

还原法是利用铂族金属较易还原的性质而与贱金属分离的技术，常用的还原剂有水合肼及硼氢化钠等。水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)是一种很强的液体还原剂，其在不同的酸度下对贵、贱金属的还原效果见表 34-13。由表 34-13 可以看出，此法仅适用于金、铂、钯与贱金属的相互分离，对含铑、铱、锇、钌较高的溶液则不适用。因为在 pH 值较低时，这些元素的还原不彻底，而当提高 pH 值使这些元素的还原率提高到令人满意的程度时，贱金属也几乎完全被还原，达不到相互分离的目的。

表 34-13 不同酸度下水合肼对金属的还原率 (%)

pH 值	Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Os	Ru	Cu	Fe	Ni
2	99.30	99.96	99.98	78.90	48.90	42.00	32.70	34.00	15.80	2.90
3	99.87	99.97	99.98	98.54	84.70	78.80	58.80	61.00	26.00	16.00
6	99.98	99.99	99.98	99.87	99.38	95.00	88.60	99.99	99.85	85.30
6 ~ 7	99.99	99.97	99.97	98.9	95.4	98.90	93.70	99.89	99.87	98.21

硼氢化钠是后来应用的强还原剂。一般呈粉末状，400℃分解，在碱性溶液中很稳定，在中性溶液中易分解，在酸性溶液中迅速分解，具有极强的吸湿性，通常是配成碱性溶液使用，如商品赛西普(Vensil)就是配入 NaOH 的溶液。与水合肼还原相比，硼氢化钠还原具有效率高(还原更彻底、更快、颗粒较粗大而易过滤)、易操作等优点，特别是可显著提高铑的回收率。

34.3.1.2 置换法

利用贵金属的电极电位比贱金属正得很多的特性，可用某些活泼金属从溶液中置换富集贵金属，并实现与镍、铁等贱金属分离。其优点是过程迅速、设备简单、贵金属回收率高。单独用锌粉或用锌、镁粉结合置换贵金属的效果，见表 34-14。

表 34-14　锌、镁粉置换贵金属的效果　(%)

置换方式	Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Os	Ru
单独用锌粉	>99.0	>99.0	>99.0	98.79	77.30	66.70	96.59
锌、镁粉结合	>99.9	>99.9	>99.9	99.31	97.63	98.98	99.68

溶液中含有的铜也将定量置换沉淀,这时可采用稀硫酸加氧化剂、硫酸铁溶液浸出、控制电位氯化等方法处理沉淀以除去铜;也可改用铜粉置换分离,特别是金、铂、钯料液不含铑、铱时,一次置换即可获得较好的分离效果。

34.3.1.3　沉淀法

沉淀法常用沉淀剂为硫脲及硫化钠。

硫脲沉淀法根据贵金属氯配合物能够与硫脲生成分子比为 1:(1~6)的多种配合物,如 $[Pt \cdot 4SC(NH_2)_2]Cl_2$、$[Pt \cdot 2SC(NH_2)_2]Cl_2$、$[Pd \cdot 4SC(NH_2)_2]Cl_2$、$[Pd \cdot 2SC(NH_2)_2]Cl_2$、$[Rh \cdot 3SC(NH_2)_2Cl_3]$、$[Rh \cdot 5SC(NH_2)_2Cl]Cl_2$、$[Ir \cdot 3SC(NH_2)_2Cl_3]$、$[Ir \cdot 6SC(NH_2)_2]Cl_3$、$[Os \cdot 6SC(NH_2)_2]Cl_3$、$[Au \cdot 2SC(NH_2)_2]Cl$ 等,这些配合物在浓硫酸介质中加热时被破坏,形成相应的硫化物沉淀;贱金属因为不发生类似反应而被保留在溶液中,从而可以实现贵金属与贱金属的分离。析出沉淀的温度范围分别为:Rh 150~170℃,黑色沉淀;Pt、Pd 190~200℃,黑色沉淀;Ir 180~190℃,棕色沉淀;Ru 120~140℃,硫化物沉淀;Os 180~200℃,棕黑色沉淀。这些硫化物的沉淀完全析出后,溶液的颜色随之消失。业已证实,微克量级的 Ir、Ru、Os 能被硫脲完全沉淀;在含铜的溶液中,90% 以上的 Pt、Pd、Rh 和 Au 可被硫脲沉淀析出,约 90% 的铜留在溶液中。

操作时,将硫脲(用量为溶液中贵金属总量的 3~4 倍)加入待处理的溶液中,然后加入与溶液同体积的硫酸,加热至 190~210℃保持 0.5~1 h,冷却后稀释于 10 倍体积的冷水中,过滤、洗涤得到贵金属精矿。有的资料认为,沉淀铂族金属的合适温度是 230℃(也有的认为是 230~240℃、210~230℃),此法对贵、贱金属分离的效果好,特别适用于复杂溶液。

硫脲虽能定量沉淀铂族金属和金,但在富集或除去微量贵金属时,因数量太少而难以沉降分离,常常需要加入载体使之一并沉淀。如以 2~3 mg 铑作载体,硫脲可以定量地沉淀下列贵金属:0.001~0.02 μg 铱,回收率 98.7%~100%;0.001 μg 金,回收率约 100%;0.2 μg 钯,回收率约 100%;0.2~2.0 μg 铂,回收率约 100%。

硫化钠沉淀法,是先用硫化钠使溶液中的铂族金属及某些贱金属一起生成硫化物沉淀,然后用盐酸或其他溶剂溶解沉淀中的贱金属硫化物,从而实现贵、贱金属分离。它可以处理复杂溶液,贵金属回收率高,贵、贱金属分离效果好,所得的贵金属硫化物精矿可用 $HCl-H_2O_2$ 完全溶解。如贵金属、贱金属比为 1:3 的复杂溶液,经此法处理后获得了贵金属、贱金属之比为 15:1 的氯配合物溶液,金、铂、钯、铑、铱回收率约为 100%。但因为生成的硫化物沉淀太细,在数量较大时固液分离将很困难,所以在工业生产中应慎用。

34.3.2　金与铂族金属的分离

在含铂族金属的物料中,通常伴有金。由于金极易被还原,即使是很弱的还原剂都能使它从溶液中还原析出;甚至在溶液酸度降低、容器内壁不干净或将溶液陈放等条件下,都可

能有部分金从溶液中还原析出，因此，在铂族金属相互分离之前，最好是先分离金。金与铂族金属分离可供选择的主要方法有：

（1）还原沉淀法。可应用于生产的还原剂有 $FeSO_4$、SO_2（H_2SO_3）、$H_2C_2O_4$、$NaNO_2$、H_2O_2、Na_2SO_3 等。

$FeSO_4$ 还原，虽可得到满意的分金效果，但给贵金属溶液中带进了 Fe^{3+}（Fe^{2+}），将影响铂族金属间的相互分离。通常是当溶液中仅含金、铂、钯时才考虑采用，这是因为 $FeSO_4$ 易获得、比较经济，且 Fe^{3+} 及 Fe^{2+} 并不影响铂、钯的分离。

$H_2C_2O_4$ 还原分离金，也是一个分离效果很好的方法。但溶液要求控制一定的酸度，且留于沉金液中的过量 $H_2C_2O_4$ 将影响铂族金属分离，故一般只用于粗金的提纯。

亚硝酸钠还原法，实质是金被还原析出时，铂族金属生成稳定的亚硝基配合物留在溶液中而与金分离。当溶液中有铜、铁、镍等贱金属离子存在时，可水解生成氢氧化物沉淀，和还原析出的金混在一起，固液分离后，滤饼需进一步用酸处理将贱金属氢氧化物溶解。当溶液中含有钯、锇、钌时不宜采用此法，这是因为钯可能生成氢氧化物沉淀而造成分散，而锇、钌的亚硝基配合物在转变为氯配合物时会造成氧化挥发损失。

SO_2 还原分离金，是一个经济、简便、效果好的方法，不会影响分金后的铂族金属分离，其反应式为：$2HAuCl_4 + 3SO_2 + 6H_2O = 2Au\downarrow + 3H_2SO_4 + 8HCl$。还原过程中，主要应控制溶液中金的浓度、酸度、温度和通入 SO_2 的速度。金质量浓度在 10 ~ 90 g/L 范围内时，还原效率均高于 99%。H_2SO_3 还原实质上与 SO_2 相同，但成本增高。用 SO_2（H_2SO_3）还原法分离金时，溶液中的 Pt^{4+}、Pd^{4+}、Ir^{4+} 都被还原为 Pt^{2+}、Pd^{2+}、Ir^{3+}。

金还可以用 H_2O_2 还原，其反应式为：$2AuCl_3 + 3H_2O_2 = 2Au\downarrow + 6HCl + 3O_2$。还原时需加入碱中和反应生成的酸，并需要过量很多的 H_2O_2。

（2）黄药或硫化钠沉淀法。黄药或硫化钠沉淀分离金时，钯也沉淀。

34.3.3 锇、钌与其他铂族金属的分离

在火法或湿法的富集提取过程中，容易造成锇、钌的分散和损失。因此，应尽早使锇、钌与其他铂族金属分离。目前分离锇、钌最经济有效的方法是氧化蒸馏，即用一种强氧化剂使锇、钌氧化生成四氧化物挥发，分别用碱液和盐酸溶液吸收。经富集获得的富铂族金属物料如果不含硫或只含少量硫，而且物料性质又适合于氧化蒸馏（即未经过 300℃ 以上的火法处理），应考虑用此法优先分离锇、钌。

（1）通氯、加碱蒸馏法。氯气通入碱液（NaOH）后生成的强氧化剂次氯酸钠，可使锇、钌氧化，生成四氧化物挥发。蒸馏一般在搪玻璃的机械搅拌反应釜中进行。物料用水浆化后，加入反应釜并加热至近沸；然后定期加入浓度为 20% 的 NaOH 并不断通入氯气，保持溶液 pH = 6 ~ 8；锇、钌四氧化物挥发后，分别用盐酸吸收钌、用氢氧化钠溶液吸收锇。蒸馏过程一般进行 6 ~ 8 h。此法的优点是比较经济，操作也较简单。缺点是由于贱金属、某些铂族金属以及某些铂族金属离子在碱液中生成的沉淀可能包裹被蒸馏物料的表面，从而使锇、钌的蒸馏效率降低。另外，其他贵金属在蒸馏过程中基本不溶解，需要经过再次溶解后才能转入分离提取。

（2）硫酸 - 溴酸钠法。该法适用于从溶液中分离锇、钌。根据实际操作过程的特征，又可分“水解蒸馏”和“浓缩蒸馏”两种工艺。水解蒸馏是将溶液先中和、水解，使锇、钌生成氢

氧化物；蒸馏时将水解沉淀浆化，然后放入反应器内，同时加入溴酸钠溶液，升高温度至40～50℃时加入6 mol/L硫酸；再升温至95～100℃，此时锇、钌生成四氧化物挥发，挥发物分别用氢氧化钠或盐酸吸收。浓缩蒸馏则先将溶液浓缩，然后将浓缩液转入蒸馏器中，加入等体积的6 mol/L硫酸，升温至95～100℃，再缓慢加入溴酸钠溶液，直至锇、钌蒸馏完毕。

两者相比，水解蒸馏可以保证锇、钌回收率较高，但操作过程冗长、水解产物过滤分离比较困难；浓缩蒸馏则操作简单，但蒸馏效果不够稳定。

（3）调整pH值、加溴酸钠法。此法的优点是不加硫酸，蒸馏后的氯配合物溶液可紧接着进行其他贵金属元素的分离操作。但对锇的蒸馏效果很差，仅适用于含钌溶液。蒸馏前，将溶液浓缩、赶酸、加水稀释，使pH=0.5～1；装入蒸馏器中后加热至近沸，加入溴酸钠溶液和氢氧化钠溶液使pH值升高；当大量的四氧化钌挥发时，停止加入氢氧化钠，继续加入溴酸钠直至钌蒸馏完毕。钌蒸馏回收率几乎达到100%。

（4）硫酸加氯酸钠法。氯酸钠在硫酸的作用下产生新生态氧和新生态氯，不仅使铂族金属氧化溶解，而且使锇、钌氧化生成四氧化物挥发。蒸馏时，将铂族金属精矿用1.5 mol/L的硫酸浆化并加入反应器中，加热至近沸后，缓慢加入氯酸钠溶液，几小时后，锇、钌氧化物便先后挥发出来。继续加入氯酸钠溶液，直至锇、钌挥发完全。蒸馏过程一般进行8～12 h。蒸馏完毕后，断开吸收系统与蒸馏器的连接导管，将蒸馏器的排气管与排风系统相连，并向蒸馏器内通入氯气，使其他铂族金属和金完全溶解，以便进一步处理。此法的优点是：锇、钌蒸馏效率高，均可达99%，且可同时使其他贵金属（除银外）转入氯化物溶液。

（5）过氧化钠熔融、硫酸－溴酸钠法。当固体物料中的锇、钌不能直接蒸馏分离时，则可采用此法，如分离其他铂族金属以后含锇、钌不溶残渣等的难处理物料。由于此法成本较高，要求物料中的锇、钌含量较高。操作时，将物料与3倍量的Na_2O_2混合，装入底部垫有Na_2O_2的铁坩埚，再在表面覆盖一层Na_2O_2。装料后的坩埚在700℃下加热，待物料完全熔化后，取出坩埚并冷却。冷凝后的熔块用水浸出，得到的浆料即可加入蒸馏器进行蒸馏，以分离回收锇、钌。

过程的主要反应如下：

$$NaOH + Cl_2 = NaOCl + HCl$$

$$NaOCl = NaCl + [O]$$

$$3NaBrO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + NaBr + 9[O] + 2HBr$$

$$3NaClO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + NaCl + 9[O] + 2HCl$$

$$2HCl + [O] = 2[Cl] + H_2O$$

$$Me + 2HCl + 4[Cl] = H_2MeCl_6$$

$$H_2OsCl_6(H_2RuCl_6) + 2[O] + 2H_2O = 6HCl + OsO_4(RuO_4)$$

34.3.4　铂与钯、铑、铱的分离

铂与其他铂族金属相分离，在生产中主要采用氯化铵沉淀法、水解法。

（1）氯化铵沉淀法。氯化铵沉淀法是分离铂和精炼铂的传统方法。在溶液煮沸或加入弱还原剂（如氢醌、抗坏血酸、食糖等）时，钯、铱保持低价，不被氯化铵沉淀而留在溶液中。操作时，将溶液煮沸，然后直接加入固体氯化铵并不断搅拌，这时生成蛋黄色的氯铂酸铵沉淀$(NH_4)_2PtCl_6$，直至加氯化铵不再产生沉淀时停止作业；经冷却并过滤，用5% NH_4Cl溶液

洗涤所得的氯铂酸铵沉淀。实践表明，当溶液中铂的质量浓度在 50 g/L 以上时，铂直收率可大于 99%。氯铂酸铵沉淀中夹带的少量钯、铑、铱，可在铂的精炼过程中回收。

（2）水解法。水解法是对精炼铂和分离铂都有效的方法之一。铂族金属氯配合物溶液用碱中和至 pH = 4 ~ 8 时，除铂以外的铂族金属均形成含水氧化物沉淀，过滤后即可与留在溶液中的铂分离。应该指出：分离前最好向含铂的氯配合物溶液中加入 NaCl 并蒸至近干，使铂族金属转变为钠盐；中和时不能用 NH_4OH 作中和剂，因为它会使铂部分呈铵盐沉淀；同时，还应加入氧化剂（如溴酸钠），使钯、铑、铱保持高价状态而水解，并生成过滤性较好的沉淀。但当溶液中含有较多量的其他铂族金属、金或贱金属时，不宜采用此法，因为水解将生成大量的氢氧化物沉淀，使固液分离困难，从而使铂的分离效率和直收率降低。

34.3.5 钯与其他铂族金属的分离

实现钯与其他铂族金属分离有多种方法，举例如下：

（1）黄药沉淀法。黄药（黄原酸盐）是选矿广泛应用的捕收剂，价格低廉。铂、铑、铱生成的乙黄原酸盐因溶度积大而不沉淀，所以，在用黄药沉淀钯前，应先用其他方法分离金，或者用黄药使金、钯与其他铂族金属分离后再进行金、钯分离。黄药沉淀分离钯（金）的条件为：溶液 pH = 0.5 ~ 1.5，室温，黄药用量为理论量的 1.1 ~ 1.3 倍，反应时间为 30 ~ 60 min。操作时，首先用 NaOH 溶液调整原液 pH = 0.5 ~ 1.5，然后按要求用量加入乙基黄药并充分搅拌，到预定的反应时间后即可进行过滤，得到钯（金）的沉淀。钯沉淀率可达 99.9%，金沉淀率高于 99%，铑、铱、铜、镍、铁沉淀率低于 1%，铂沉淀率波动在 2% ~ 12% 范围内。此法的优点是操作简便、过程迅速、成本低廉、钯（金）分离彻底。缺点是有令人不快的气味、铂沉淀率较高，故在铂含量高时应选用其他分离方法。

（2）无水二氯化钯法。氯亚钯酸溶液在蒸干时，按下式分解：$H_2PdCl_4 \xlongequal{} PdCl_2 + 2HCl$。生成的二氯化钯不溶于浓硝酸，因而可与其他溶于浓硝酸的铂族金属分离。分离时，将含钯的氯配酸溶液小心浓缩、蒸至近干，然后按蒸干后的体积加 10 倍量的浓硝酸煮沸，使钯以外的其他铂族金属氯化物充分溶解。待硝酸分解的黄烟减退后，即可将其冷却，用玻砂漏斗过滤。滤出的 $PdCl_2$ 用冷浓硝酸洗涤至滤液为硝酸本色，洗液与滤液合并，回收其他铂族金属。采用此法钯的分离效率可达 99.5% 以上。其缺点是生产周期较长，劳动条件较差，钯分离后的溶液还需要处理，转变为氯配合物后才能进行下一步作业。

（3）氨水配合法。这是粗钯精制获得纯钯的方法，但也可用于分离钯。此法要求溶液中的铂含量不能太高，否则将使铂的分离回收过程复杂化。另外，此法对铑的回收效果也很不理想。

（4）硫化钠沉淀法。硫化钠沉淀在室温下进行，所用 Na_2S 与 Pd 的摩尔比接近 1∶1。硫化钠的加入量、加入速度及加入方式，对沉淀过程均有很大影响。若缓慢地往铂族金属氯配合物溶液中加入规定量的 Na_2S（浓度为 0.2 mol/L）溶液，能迅速地将溶液中的钯定量沉淀，并可明显地观察到反应终点，溶液中的金也被迅速地定量沉淀。钯、金的硫化物用 $HCl - H_2O_2$ 溶解，金则还原析出，过滤后与钯分离。硫化钠沉淀法能够使钯与铑、铱分离得很好，但有较大量的铂将产生共沉淀，不仅影响铂的回收，而且影响钯的精制，使钯的纯度很难达到 99.9%。

34.3.6　铑、铱的相互分离

铑、铱分离是铂族金属分离中最困难的课题，虽然已有多种方法曾被使用，但分离效果都不能令人满意。铑、铱分离方法曾被归纳为利用铑、铱金属性质，配离子稳定性，4 价氯配离子负电荷差异和转化为 Rh(Ⅲ)阳离子等 4 类。近年来，在萃取分离方面有了较大的进展，其中一些萃取工艺已用于工业生产。目前在使用的方法有：

(1) 硫酸氢钠(钾)熔融法。这是早期经常使用的方法之一，它是将含铑、铱金属与硫酸氢钠混合，在 500℃左右熔融，冷却后用水浸出，这时铑以硫酸盐的形态进入溶液，而铱大部分仍留在浸出残渣中。铑粉转化为硫酸铑的效果与铑粉的粒度、熔融温度、搅动方式及反应时间有关。如对粒径分布为 +0.025 mm 者占 25%、0.025 ~ 0.015 mm 者占 36%、0.015 ~ 0.007 mm 者占 36%、-0.007 mm 者占 3% 的铑粉，在 450℃熔融 8 h，间断搅动熔体，转化率仅为 66.4%；在 500℃熔融 8 h，转化率达 83.4%；若铑粉先经过锌或铅碎化处理，则转化率高于 95%，最佳条件下可完全转化。此法时间冗长，往往需要反复多次熔融、浸出才能使铑、铱分离。但它又是溶解难溶金属铑的有效方法之一，且能与铱分离，因此在处理量不大时仍可被选用。

(2) 还原及沉淀法。某些金属的低价盐(亚钛盐、亚铬盐)、锑粉、铜粉等，能把铑还原成金属，把铱仅还原到 3 价，从而可实现铑铱分离，如在盐酸介质中用铜粉置换及加压氢还原铑，并曾将活性铜粉置换用于 Rh、Ir 粗分，即用新还原出来的铜粉，在 91 ~ 93℃下将溶液中的铑几乎定量还原成金属，而铱仅还原到 3 价。根据铜置换贵金属的顺序：Au > Pd > Pt > Rh > Ir，设计了用铜粉先置换 Au、Pd、Pt，然后置换铑，并使铱留在溶液中的分步置换分离方法。试验和生产结果表明：一级铜置换，铂、钯、金置换率高于 99.5%，而高于 85% 的铑、高于 95% 的铱则留在溶液中；二级铜置换，铑置换率高于 94%，一级置换时残留在溶液中的微量钯、铂、金全部进入粗铑，96% 的铱留在溶液中，再用沉淀法或萃取法回收。一级置换得到的铂、钯、金溶解后，用沉淀法分离金、铂、钯。二级置换得到的铑精矿和从置换液中得到的铱精矿，可分别送去精炼制取纯金属。但是，用还原剂进行分离的效果并不理想，往往使产品铑不纯，且使铱的分离复杂化。

采用选择性沉淀铑的方法也可使铑与铱分离，如用 H_2S 沉淀出 Rh_2S_3，而 $IrCl_6^{3-}$ 留在溶液中；Na_2S 可从亚硝酸盐溶液中沉淀出 Rh_2S_3；过氧硫脲($(NH_2)_2CSO_2$)和有机试剂(如 2 - 巯基苯并噻唑、硫代乙酰替苯胺等含硫有机试剂)也可用于铑的选择性沉淀。但是当体系中存在一定量的铜时，采用此法铑沉淀不完全，且产生大量胶体，将妨碍铑和铱的分离。

用亚硫酸铵沉淀法分离铑、铱时，氯铑酸同亚硫酸铵发生如下反应：

$$H_3[RhCl_6] + 3(NH_4)_2SO_3 \longrightarrow (NH_4)_3Rh(SO_3)_3 \downarrow + 3HCl + 3NH_4Cl$$

反应产物不溶于水；铱虽能发生类似反应，但它的相应配合物可以溶解，从而与铑分离。亚硫酸铵沉淀法对于铱含量较高的溶液分离效果较差，故多用于铑的提纯。

34.4　分离的传统工艺流程

基于选择沉淀分离技术的传统工艺流程，因为往往不能一次达到高效分离而需要反复进行多次，因而工艺流程周期繁杂、冗长，直收率低，返料、中间料积压的铂族金属量大，对操

作人员的技术水平要求较高。但传统工艺流程对物料的适应性较强，对试剂、设备没有特殊的要求，工艺成熟，只要严格按规程操作，一般都能达到预期结果。

由于矿石组分及各生产厂的条件差异，分离工艺有一定区别。以下介绍的几个原则工艺流程都是经过长期生产实践应用的，虽然有的已被新工艺流程取代，但对于处理类似物料仍有参考价值。

（1）英国阿克统精炼厂生产工艺流程。英国阿克统精炼厂是世界上最早出现的铂族金属大型精炼厂，精炼工艺流程代表了20世纪50～60年代的生产技术水平，其原则工艺流程见图34-18。

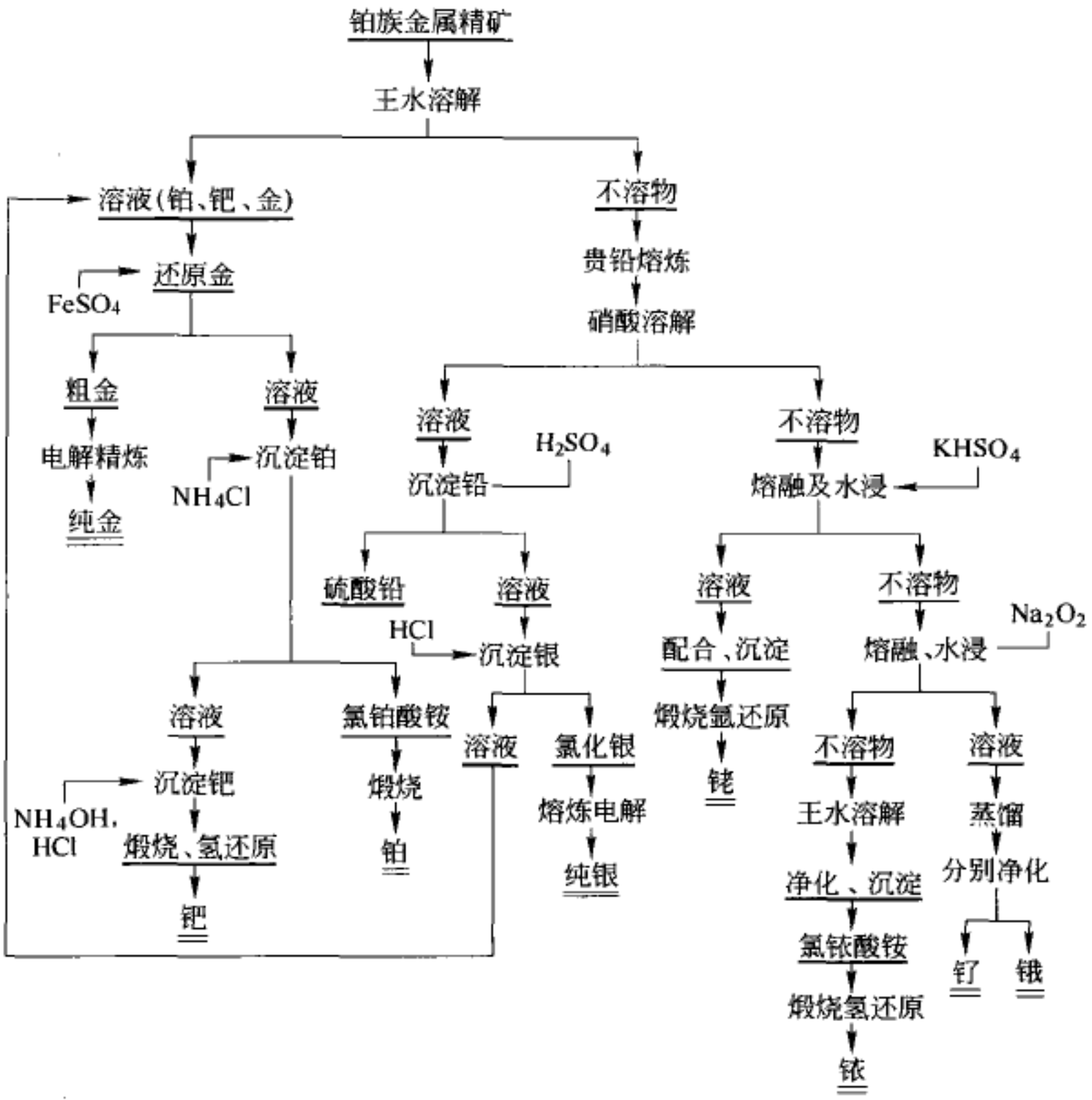


图34-18 英国阿克统铂族金属精炼厂原则生产工艺流程

铂族金属精矿用王水溶解，将可溶的Pt、Pd、Au与不溶解的Rh、Ir、Os、Ru、Ag(AgCl)分为两组，分别进行处理。Pt、Pd、Au溶液经过赶硝后，用$FeSO_4$还原金，用NH_4Cl沉淀分离Pt、Pd。不溶渣加硼砂、苏打、碳酸铅、炭等，进行铅富集熔炼；铅合金用硝酸分铅，银进入溶液进行精炼；不熔渣用$KHSO_4$熔融，使Rh转入溶液，再精炼Rh；不溶的Ru、Ir滤渣用Na_2O_2熔融、水浸，Ru、Os进入溶液，分别精炼；留在沉淀中的IrO_2用王水溶解后精炼。

1954年以前，不熔渣用碱熔、水浸，水浸液蒸馏分别回收锇、钌，蒸残液以钠盐形式回收、用氯化铵沉淀，经煅烧、氢还原得铑、铱。

在20世纪70年代，此工艺做了重大改进，主要是用二丁基卡必醇萃取－草酸还原金法

取代 $FeSO_4$ 还原－电解精炼法；制定了更有效的锇回收工艺；Rh、Pd 改用甲酸还原，直接获得产品，代替了沉淀－煅烧－氢还原的方法。

（2）加拿大国际镍公司生产工艺流程。为了避免在焙烧及王水溶解时产生锇的损失，加拿大国际镍公司对铂族金属精矿（电溶阳极泥）采用浓硫酸处理、高温煅烧蒸馏锇、钌，提高回收率到 75%，然后再送英国阿克统精炼厂处理，工艺流程见图 34-19。

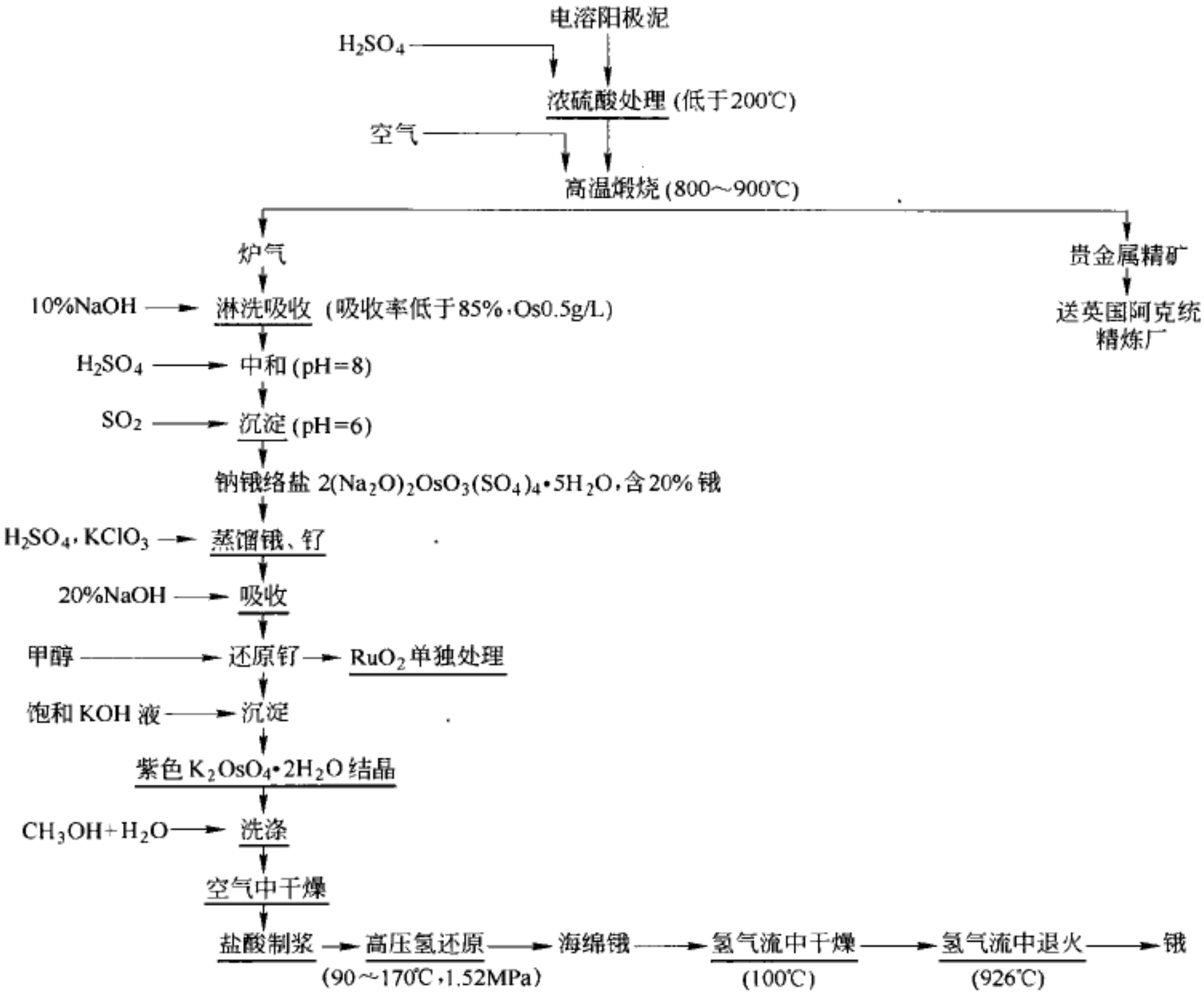


图 34-19　加拿大国际镍公司从阳极泥中回收锇的工艺流程

（3）俄罗斯克拉斯诺雅尔斯克精炼厂工艺流程。俄罗斯远东地区的克拉斯诺雅尔斯克设有世界上最大的铂族金属精炼厂，处理诺里尔斯克镍铜冶炼厂的铂族金属精矿，年产铂族金属约 100 t，1996 年首次公布了分离精炼的原则工艺流程，见图 34-20，但其中有些工序衔接含糊。从公布的流程图及有关资料可以了解，此工艺基本上仍属于传统工艺，其特点有：

1）1977 年起，开始使用 $HCl-Cl_2$ 溶解铂族金属精矿，比原来采用王水溶解速度快（由 2～3 天缩短为不到 1 天）；用活化技术提高了 Rh、Ir、Ru 的溶解活性，分两段溶解，使所有的铂族金属都达到了较高的溶解率，并提高了 Os 的回收率；采用此法后，不溶渣中铂族金属降至 0.2% ～0.3%，且每年少排放数百吨有害氮氧化物。

2）针对物料含铑较高的特点，氯化后采用亚硝酸钠配合法选择性沉出铑、铱，与其他贵、贱金属分离，而不同于通常将铑、铱放在最后进行分离的工艺；并在铑溶液的净化上采用了萃取工艺。

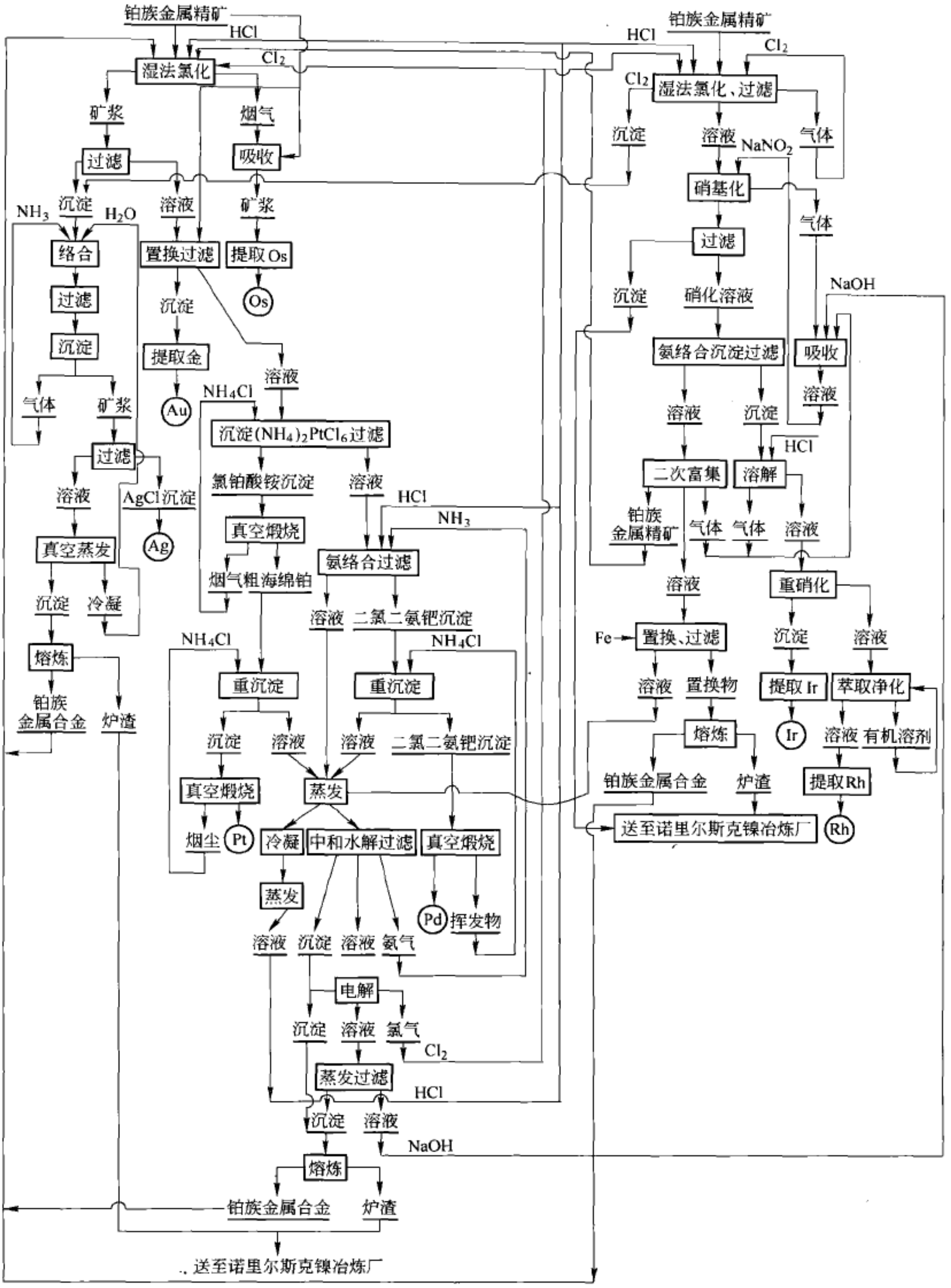


图 34-20 俄罗斯铂族金属分离工艺流程

3）在用 $HCl-Cl_2$ 溶解时，Os 氧化为 OsO_4 挥发，吸收后回收。估计 Ru 的走向应与之类似，但流程中并未标明。不过文中又报道：研究过钌的硝基配合精炼技术，大幅度提高了钌的回收率，经简单精炼即可得 99.97% ~99.99% 纯度的金属钌产品。

4）流程中所有排放的含 Cl_2、Cl^-、NO_2^- 的烟气，都分别用 NaOH 溶液吸收，含 $NaNO_2$ 的吸收液返回，采用亚硝基化分离 Rh、Ir 的工序；NaOH 的吸收液用电解法制取 NaOH、HCl、Cl_2 等试剂，闭路循环使用；所有铂族金属铵盐或氨配合盐都在真空煅烧炉中分解，回收的 NH_4Cl 和 NH_3 闭路返回使用。这些措施不仅有利于环保，而且节约了试剂费用。

5）流程中产生的含铂族金属固态中间产物，如氯化渣提取银后的残渣、各种含铂族金属的废液用铁置换所得的富集物，都重新熔炼为铂族金属合金，并入精矿氯化溶解。熔炼炉渣返回诺里尔斯克镍冶炼厂富集回收其中的少量贵金属。

6）通过研究氯化介质中 Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 各种氯配合物在 180℃时的行为，找到了从 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 溶液中沉淀分离 Pd、Rh、Ir 的方法，不消耗化学试剂即可使溶液中其他贵金属含量降至 0.015%，进而精炼出 99.997% 的高纯铂。

总的说来，俄罗斯公布的工艺比英国阿克统精炼厂工艺（见图 34-18）在技术上已有较大的进步，但和现在西方国家普遍使用的溶剂萃取工艺相比则存在着较大的差距。

（4）金川集团有限公司工艺流程。金川集团有限公司是目前中国唯一的矿产铂族金属生产基地，前期主要是从硫化镍电解阳极泥中提取 Pt、Pd、Au。因为阳极泥中贵金属品位太低，需经过二次电解及冗长的处理过程才能获得铂族金属精矿，而且在处理过程中稀有铂族金属不断分散损失，使精矿中仅富集了少量的 Rh、Ir、Os、Ru，从而主要回收 Pt、Pd、Au，其精炼工艺流程见图 34-21（*a*），其特点是先用水溶液氯化法溶解，用氯化铵沉铂、SO_2 沉金、氧化后氯化铵沉钯；母液经过锌置换得到二次铂族金属精矿，用蒸馏 - 吸收工艺回收钌，蒸残液则在分离 Pt、Pd、Au 后回收少量的 Rh、Ir。水溶液氯化的不溶残渣中富集了 Rh、Ir、Os、Ru，经熔炼得合金、铸阳极后电化溶解，电溶阳极泥用浓硫酸浸煮、蒸馏锇、钌，蒸残液回收铑、铱，工艺流程见图 34-21（*b*）。

（5）砂铂矿石、锇化铱精矿及王水不溶渣处理工艺流程。砂矿和原生铂矿石经重选等技术获得的铂精矿和锇化铱精矿，现在数量已经很少，仅占铂族金属产量的极少份额，但历史上曾是铂族金属的唯一来源，现在仍有少量需要继续处理。另外，精炼过程中产出的王水（或 $HCl-Cl_2$）不溶渣含 Os、Ir 较高，往往也需要用类似的工艺进行处理。

砂铂（精矿）和原铂（精矿）比一般处理镍矿所得到的铂族金属精矿品位高，且以铂为主，其他铂族金属含量都较低，因而处理过程比较简单。通常是取样后用王水溶解，也可用 $HCl-Cl_2$ 溶解，溶液中几乎含有全部的 Pt、Pd、Rh、Fe、Cu 和其他非贵金属，以及部分铱、钌；而锇化铱、石英、铬铁矿与其他不溶物残留在不溶渣中。溶液用 NH_4Cl 沉淀等方法提取铂和回收其他少量贵金属；不溶渣加 Na_2O 和 NaOH 熔融、水浸，与沉淀一起转移到蒸馏器中，通 Cl_2 蒸馏 Os、Ru。

锇化铱精矿由于颗粒粗大，必须先细化成微细粉末后才可以用以下多种方法处理：1）碱熔 - 蒸馏法；2）氯化焙烧 - 蒸馏法；3）过氧化钡烧结 - 蒸馏法；4）反复合金碎化 - 蒸馏法；5）铝热合金化 - 蒸馏法；6）氧化灼烧及氯化挥发等。19 世纪 40 年代以来，一般采用加锌碎化—碱熔—锇、钌蒸馏的工艺处理，此工艺冗长、繁琐、操作条件差，虽锇、钌的蒸出率比较好，但 Pt、Ir、Rh 及 Pd 的溶出率较低，需要反复进行多次（每次 Pt、Ir 等溶出率仅为 10% ~

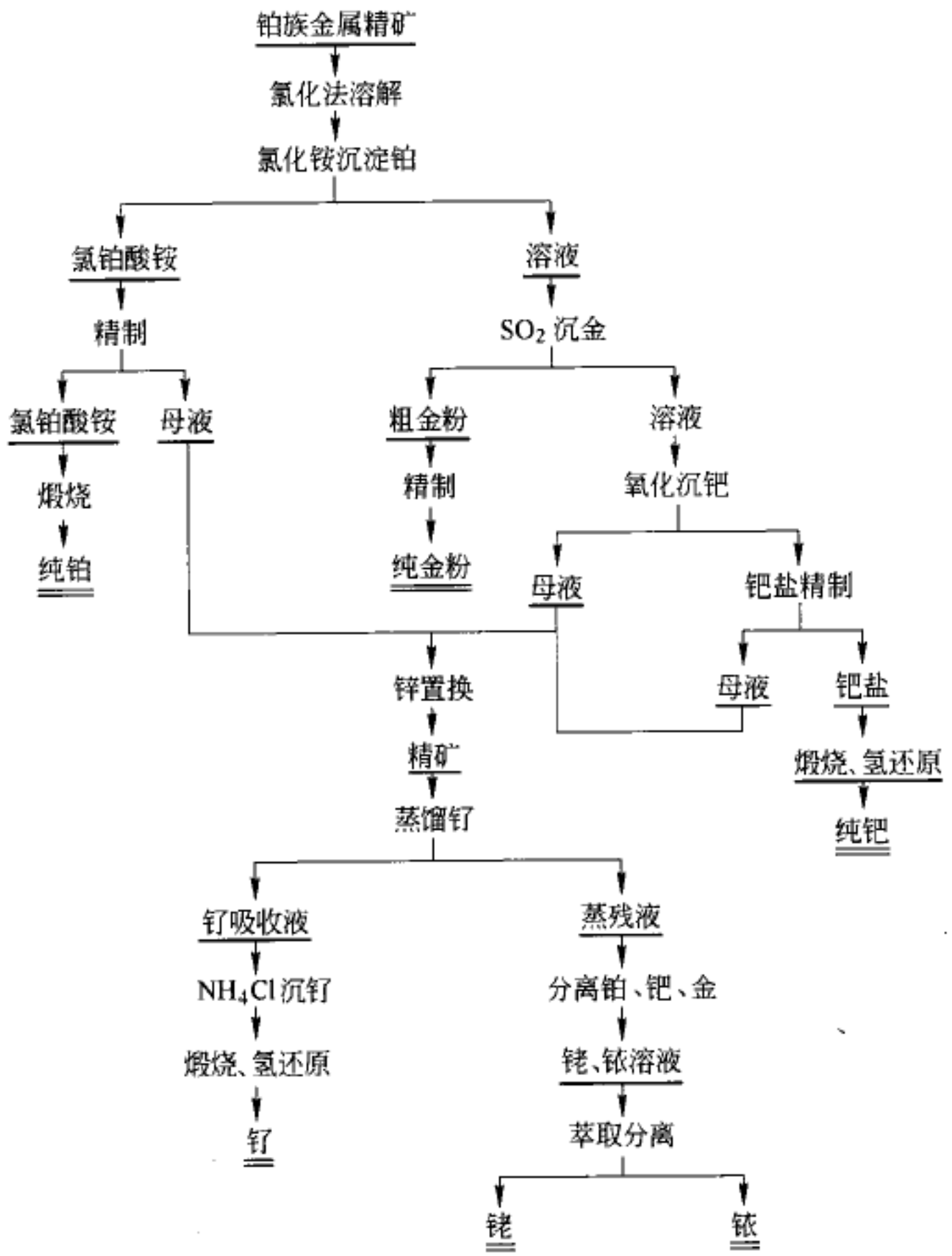


图 34-21 金川集团有限公司铂族金属精炼工艺流程

(a) 铂族金属精矿氯化液处理工艺；(b) 氯化渣处理工艺

15%）。碎化—氯化焙烧—锇、钌蒸馏工艺，不仅锇、钌蒸馏率和前法相当，且 Pt、Ir、Rh 及 Pd 的溶出率高，操作条件好，周期短，金属回收率高。南非发展起来的铝热合金化—锇、钌蒸馏工艺，用于处理王水（或 $HCl-Cl_2$）不溶渣及锇铱矿的效果都很好，但当锇、钌含量较高时，在细化粉末的转移过程中有爆炸的危险，实际操作中，即使处理批量仅为 1～2 kg，也曾发生过爆炸事故。中国从砂金尾矿中选出的天然锇铱合金（含 Os 40%、Ir 20%）颗粒粗大、坚硬，曾试用铝熔碎化—碱熔—氧化蒸馏锇、钌工艺进行处理。

（6）其他矿物原料中副产的铂族金属回收工艺。镍、铜、金、铅等矿石及某些种类的蛇纹石矿物中含有微量的铂族金属（主要是 Pt 和 Pd），在选冶过程中不断富集，最后也具有提取的价值。由于原料含量很低，往往是出现在整个处理工艺的末端，如铜、铅阳极泥在提取金的过程中，可从金电解母液中回收 Pt、Pd；铜、铅、磷镍铁（用蛇纹石作熔剂生产钙镁磷肥的副产品）电解阳极泥经过系列处理后得到的 Pt、Pd 精矿，可参照以上的相似物料选择适合的处理工艺。

35

萃取和离子交换

萃取和离子交换，是无机化学、配合物化学、有机化学、化工及冶金工程学等学科交叉发展起来的一门新学科。100 多年来，已在金属的分离、精炼领域发展成为一种完整、系统、高效的冶金新技术。特别是在稀有金属（包括稀土金属、稀有轻金属、稀散金属、稀有高熔点金属、稀有放射性金属）及重有色金属的相互分离、精炼过程中，得到了广泛应用。

对于铂族金属，萃取和离子交换首先应用于分析领域。近 30 年来，由于它具有简化过程，缩短周期，减少中间产品周转量，生产过程连续、封闭、易控制，提高直收率和操作安全，降低能耗和生产成本等优点，在铂族金属冶金中得到广泛应用。由于相关技术、制剂和装备日趋成熟，更加速了新技术的产业化进程。现在世界各大型铂族金属精炼厂都已开发了不同结构的萃取分离工艺，逐步取代传统的沉淀分离工艺，显著提高了铂族金属分离、提纯的效率和技术水平。

35.1 萃取分离原理

35.1.1 贵金属萃取体系

萃取化学中对于萃取体系的分类有多种方法，比较合理的应该是既考虑萃取剂的性质，又考虑被萃取元素的特征和溶液性质，即主要根据萃取机理或萃取过程中生成的萃合物性质来划分。1962 年徐光宪等据此提出的分类法（见表 35-1），已被普遍认可。

从表 35-1 中看出，贵金属萃取体系主要为中性配合萃取体系、螯合萃取体系和离子缔合萃取体系，OsO_4、RuO_4 萃取则为简单分子萃取体系。协同萃取体系主要是二元协萃体系，三元协萃体系及高温萃取体系较少见。

表 35-1 徐光宪等萃取体系分类法

大 类	名 称		符 号	举 例	按萃取种类（数目）的分类
1	简单分子萃取体系		D	$OsO_4/H_2O/CCl_4$	零元萃取体系（物理分配）
2	中性配合萃取体系		B	$AuCl_4^-$/HCl/DBC	单元萃取体系
3	螯合萃取体系		A	$PdCl_4^{2-}$/HCl/Lix 63	单元萃取体系
4	离子缔合萃取体系		C	$PtCl_6^{2-}$/HCl/（N_{235} – ROH – 磺化煤油）	单元萃取体系
5	协同萃取体系	二元异类	A + B	$PdCl_4^{2-}$/HCl/HQ, TBP } 磺化煤油	二元萃取体系
			A + C	$PdCl_4^{2-}$/HNO_3/HPMBP, N_{1923} } $CHCl_3$	二元萃取体系
			B + C	$AuCl_4^-$/HCl/Ph_3PO, N_{1923} } $CHCl_3$	二元萃取体系

续表 35-1

大　类	名　称		符　号	举　例	按萃取种类(数目)的分类
5	协同萃取体系	二元同类	B + B	$PtCl_6^{2-}$/HCl/IAA MIBK } $CHCl_4$	二元萃取体系
			C + C	$RuCl_6^{2-}$/HCl/TNA DNA } 磺化煤油	二元萃取体系

35.1.2　萃取对象和一般分离顺序

铂族金属冶金领域中，萃取主要应用于分离和提纯工序。在这些工序中，铂族金属和金主要是以不同形态、稳定性的配合物(配离子)存在于水溶液中。配合物反应特性直接受中心离子价态、配位体性质、配合键特性以及配合物几何构型等多种因素影响。

贵金属精矿普遍使用王水($HCl + HNO_3$)或 HCl/Cl_2 溶解。Cl^- 属于小离子半径的硬碱离子，当溶液中没有其他软碱类竞争配位基时，贵金属阳离子多与 Cl^- 配位而形成氯配阴离子，并可用通式$[Me^{n+}Cl_{n+m}]^{m-}$表示。这是目前铂族金属萃取过程中通常遇到的最重要的配合物体系，也是研究比较充分、最具有实用价值的体系。

在制备萃取分离用的溶液时，为了提高萃取效率，力求提高溶液中的贵金属浓度，降低贱金属含量；待萃溶液中应不含$[AgCl_3]^{2-}$，以免干扰萃取过程。由于待萃溶液中各种组分的含量、相互比例往往相差很大，必然导致萃取工艺流程的设计各不相同而很难统一。但是，根据长期的研究、生产实践，结合各贵金属的性质和在水溶液中的浓度，仍有一个可以大致遵循的顺序可供制定工艺流程时参考。

(1) 贵、贱金属离子共存时，为了避免贱金属对贵金属萃取过程的影响，最好利用贱金属阳离子和贵金属配阴离子易于分离的特性，尽量将贵、贱金属分开。通常，在贱金属离子浓度远高于贵金属时，可选择从溶液中萃取贵金属离子，使其进一步富集、浓缩，利于进一步分离、提纯；反之，当贱金属离子浓度较低时，往往采用萃取(或用离子交换等方法)除去贱金属的工艺，也可待贱金属离子浓度积累到一定程度时再予以分离。

(2) 溶液中存在 Os、Ru 时，由于它们的价态变化大、生成的配合物种类复杂，常见的有$[OsO_2Cl_4]^{2-}$、$[OsCl_6]^{2-}$、$[RuCl_6]^{2-}$、$[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$、$[RuCl_6]^{3-}$、$[RuCl_n(H_2O)_{6-n}]^{2-}$等，且会随溶液的酸度不同而变化。

Ru^{4+}在高酸度下水合作用微弱，在低酸度至中性溶液中易呈氯 - 水合配离子。在这种复杂且不稳定的状态下，萃取分离工艺将很难稳定进行并获得应有的技术指标。因此，为了避免干扰，减少 Os、Ru 的分散损失，通常都是尽早分离 Os、Ru。其中最简便的方法是在溶液呈低酸度时，进行氧化蒸馏和分别吸收予以优先分离。

(3) 若溶液中含有 Au、Pd，应尽早分离。因为 Au、Pd 氯配合物中心离子的电子结构和价态容易改变，配合物构型又为平面正方形结构，电荷数较少，在溶液中不稳定，易于萃取分离；尤其是 Au/Au^{3+} 的氧化电位很高，很易被还原，甚至煮沸都能还原出金属。为了避免析出的 Au 干扰其他金属的萃取，应首先分离 Au，随之分离 Pd。

(4) Pt^{4+}配合物通常很稳定，不易发生价态变化和水合作用，且在多数料液中 Pt 的浓度较高，可在 Pd 分离后紧接着分离。在一般料液中浓度最高的 Pt、Pd 分离后，可采用浓缩等手段提高其他待回收铂族金属的浓度，从而提高生产效率。

(5) 经过上述处理,溶液中剩下的主要是 Rh、Ir,二者是最难彻底分离的,一般都是放在最后进行分离。通常 Ir^{4+}、Pt^{4+} 和 Ir^{3+} 氯配合物的性质差别很大,可共萃 Ir^{4+}、Pt^{4+} 后再相互分离;也可利用 Ir^{4+} 易还原为 Ir^{3+} 的特性,先将其还原,待萃取 Pt^{4+} 后再氧化萃取 Ir^{4+}。

(6) Rh^{3+} 氯配合物性质稳定、浓度低,一般可放在最后提取。虽然由于铑价位高,又有生成水合阳离子的特性,用酸性萃取剂优先萃取分离的研究曾引起极大关注,但尚未形成实用的技术方案。

综上所述,一般情况下萃取分离贵金属合理的先后顺序是:Os、Ru→Au→Pd→Pt→Ir→Rh。

35.1.3 萃取机理

按表 35-1 萃取体系的分类,若将溶剂化机理和离子交换机理并入离子缔合机理,则盐酸介质中的贵金属萃取机理可分为两大类:一类是氯配阴离子进入有机相后结构不发生变化的离子缔合机理,其萃取动力学速度快、反萃容易,萃取顺序为 $MCl_4^- > MCl_6^{2-} > MCl_4^{2-} > MCl_6^{3-}$,即服从最小电荷密度原理;另一类是萃取剂分子进入配阴离子内界形成中性萃合物或螯合物的配位机理,其萃取动力学速度慢、反萃困难,萃取顺序为 $AuCl_4^- > PdCl_4^{2-} \gg PtCl_6^{2-} \approx RhCl_6^{3-} \approx IrCl_6^{3-}$,萃取速率及分配比取决于配阴离子的动力学活性以及萃取剂分子键合基团的碱度和分子结构的位阻效应。以下仍按四类萃取机理分别予以简要介绍。

35.1.3.1 离子缔合机理

(1) 贵金属离子缔合机理的特点。主要有以下几点:1) 萃合物中贵金属氯配阴离子的结构保持不变,与水相中相同;2) 萃合物中有 H^+ 参与;3) 萃取动力学速度快,一般混相几分钟即可达到平衡;4) 萃取率随盐酸浓度的变化而变化;5) 反萃容易;6) 因缔合盐在有机相中溶解度有限,金属的萃取容量不大。以 L 表示萃取剂分子,则离子缔合萃取的通式可写为:

$$L + mH^+ + MCl_n^{m-} \rightleftharpoons (LH^+)_m MCl_n^{m-}$$

(2) 热力学分析。此类萃取的萃取剂分子都含有一个能与质子键合的碱性基团,由于烷基的给电子性,这些基团氧、氮原子上的电子云密度较大,因此都趋向于与质子键合形成有机鎓离子或有机铵离子,并释放一份质子化能 ΔE_H。当水溶液中的氢离子与萃取剂分子键合而进入有机相时,水相中的氯离子或贵金属氯配阴离子也将因电中性原理而进入有机相,即发生了萃取过程。ΔE_H 是此类萃取的主要反应推动力。忽略熵变影响时,离子缔合萃取过程的能量变化为:$\Delta E_{ex} = -\Delta E_H + \Delta E_{hy} - \Delta E_{ca} - \Delta E_{as}$。式中,1) 质子化能 ΔE_H 值越大,越有利于萃取,萃取剂分子碱性基团的碱度越高,即“软硬酸碱理论”中所谓的“越软”,如含磷萃取剂的萃取能力为:$(RO)_2PO < (RO)_2RPO < (RO)R_2PO < R_3PO$;对含氮萃取剂的萃取能力为:$RNH_2 < R_2NH < R_3N$。2) 水化能 ΔE_{hy} 越小,越有利于萃取。即氯配阴离子体积越大,携带负电荷越少,越易萃取,如 $AuCl_4^-$ 只携带 1 个负电荷,最容易被萃取;$PtCl_6^{2-}$ 和 $PdCl_4^{2-}$ 携带 2 个负电荷,次之;$RhCl_6^{3-}$ 和 $IrCl_6^{3-}$ 携带 3 个负电荷,很难萃取,往往需要引入 I^-、SCN^- 和 $SnCl_3^-$ 配体或中性分子(如吡啶),改善它们的可萃性。3) 空腔能 ΔE_{ca} 越大,越有利于萃取,如 $PtCl_6^{2-} > PtCl_4^{2-}$,$PdCl_4^{2-} > PdCl_4^{2-}$。4) 缔合能 ΔE_{as} 越大,越有利于萃取,即有机相的介电常数越低,越易萃取。

(3) 动力学分析。为了保持萃取过程中盐酸浓度不变,通常有机相需与盐酸溶液预平

衡，于是萃取过程分为如下两步：

$$L_{(O)} + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons LH^+Cl^-$$

$$mLH^+Cl^-_{(O)} + MCl_n^{m-} \rightleftharpoons (LH^+)_mMCl_{n(O)}^{m-} + mCl^-$$

即离子缔合萃取机理可视为阴离子交换机理。在上述第一个反应式中，虽然 H^+ 和 Cl^- 都要跨越两相界面才能进入有机相，但因水相中盐酸浓度以“mol/L”计算，在两相界面层中 H^+ 和 Cl^- 的浓度都很大，萃取剂分子与 H^+ 的键合很容易发生。第二个反应式是阴离子交换过程，不需要形成过渡态化合物，因此反应速度也很快。

（4）萃取顺序。ΔE_{hy}、ΔE_{ca}及 ΔE_{as}都与配离子的电荷及体积有关，电荷越小，体积越大，则 ΔE_{hy}越小，ΔE_{ca}及 ΔE_{as}越大。从而 ΔE_{ex}越负，越有利于萃取，即所谓的“最小电荷密度原理”。由于文献中缺乏有关配阴离子的半径或体积数据，难以求出面电荷密度，通常可用配离子电荷与其包含的原子数之比作为一种量度。按照此比值的大小，离子缔合萃取顺序为：$MCl_4^- > MCl_6^{2-} > MCl_4^{2-} > MCl_6^{3-}$，即 $AuCl_4^- > PtCl_6^{2-}$、$PdCl_6^{2-}$、$IrCl_6^{2-}$、$OsCl_6^{2-}$、$RuCl_6^{2-} > PtCl_4^{2-}$、$PdCl_4^{2-} > RhCl_6^{3-}$、$IrCl_6^{3-}$（估计还有 $RuCl_6^{3-}$、$OsCl_6^{3-}$）。

最小电荷密度原理又可分解为电荷效应与半径效应。电荷效应指离子电荷越少，越容易萃取，如 TBP 可萃取 $IrCl_6^{2-}$，但不能萃取 $IrCl_6^{3-}$；三辛基氧化膦（TOPO）萃取铱，当[HCl] = 4 mol/L 时，$IrCl_6^{2-}$ D 值达 810，而 $IrCl_6^{3-}$ D 值仅 0.07。半径效应指离子的半径越大越易萃取，如[HCl] = 3 mol/L 时，TBP 萃取 $PdCl_6^{2-}$ 及 $PtCl_6^{2-}$，D 值分别为 10.67 及 18.9；而萃取 $PdCl_4^{2-}$ 及 $PtCl_4^{2-}$ 的 D 值仅为 1.87 和 1.99。还有，如用四辛基胺的过氯酸盐 $(C_8H_{17})_3NHClO_4$ 作萃取剂、二氯乙烷作稀释剂萃取铂族金属的卤配阴离子，随着配离子体积增大，其可萃性迅速增大；当把中性配体吡啶（Py）引入配离子内界时，不仅增大了配离子体积，而且减少了一个负电荷，两相交换常数从 $[PtCl_6]^{2-}$ 到 $[PtPyCl_5]^-$ 增大 8000 倍，从 $[PtCl_4]^{2-}$ 到 $[PtI_4]^{2-}$ 增大 200 万倍。当亚硝酸根为配体时，因它的两个氧具有一定的亲水性，不能改善配离子的可萃性。

（5）反萃离子缔合萃取的反萃速度一般都相当快。若降低水相中的 $[H^+]$，将破坏有机相中 LH^+ 的形成，导致离子缔合盐分解；若大幅度增大水相中 $[Cl^-]$，则将促使萃取反应平衡向左移动，也同样导致贵金属配离子返回水相。因此，可用水或氯化钠溶液进行反萃，也可用含有低电荷密度阴离子的无机酸（如 HNO_3、$HClO_4$）反萃。对于胺类的萃取，由于离子缔合盐比较稳定，可以用稀碱溶液反萃，氢氧根将更有效地破坏胺类萃取剂在有机相中的缔合盐。

此外，对于容易还原到低价态的氯配阴离子（如 $IrCl_6^{2-}$），可用抗坏血酸、亚硫酸或水合肼等还原剂的水溶液反萃。易还原为金属的 $AuCl_4^-$，可用草酸与有机相一起加热还原反萃。

35.1.3.2 离子交换机理

季铵盐是典型的液态阴离子交换萃取剂，它由大体积的有机铵阳离子和卤素负离子组成，贵金属氯配阴离子与水化作用强的卤素负离子发生交换而被萃取，其反应式为：

$$mR_4N^+Cl^-_{(O)} + MCl_{n(A)}^{m-} \rightleftharpoons (R_4N^+)_mMCl_{n(A)}^{m-} + mCl^-_{(A)}$$

由于氢离子不参加反应，贵金属萃取率与酸度无关。贵金属氯配阴离子的面电荷密度低于氯离子的面电荷密度，二者交换将降低体系的自由能，从而成为反应的主要推动力。季铵盐萃取能力强，反萃很困难。

叔胺在酸性介质中质子化后，也按照离子交换机理萃取贵金属，其机理为：

$$m\mathrm{R_3NH^+Cl^-_{(O)}} + \mathrm{MCl^{m-}_{n(A)}} \rightleftharpoons (\mathrm{R_3NH^+})_m\mathrm{MCl^{m-}_{n(O)}} + m\mathrm{Cl^-_{(A)}}$$

氢离子参加反应，贵金属萃取率与酸度有关。叔胺在酸性介质中萃取贵金属（尤其是铂）已进行过大量研究，并应用于工业生产。当叔胺中有少量伯胺和仲胺时，将以内配合物配位机理萃取贵金属，造成反萃困难。因此，叔胺中应尽量不含伯胺、仲胺，内配位反应机理为：

$$m\mathrm{R_2NH^+Cl^-_{(O)}} + \mathrm{MCl^{m-}_{n(A)}} \rightleftharpoons [\mathrm{M(R_2NH^+)_mCl_{n-m}}]_{(O)} + m\mathrm{Cl^-_{(A)}}$$

35.1.3.3 溶剂化萃取机理

溶剂化萃取机理可分为氢离子溶剂化和萃取剂溶剂化两类。DBC、MIBK、醇类、醚类等萃取能力较弱的萃取剂在酸性介质中萃取 $AuCl_4^-$ 时，属于萃取剂溶剂化萃取机理；而 TBP、TRPO 等萃取剂在酸性介质中萃取 $IrCl_6^{2-}$ 时，则属于氢离子溶剂化萃取机理。分别表示如下：

$$\mathrm{H^+ + 3DBC + H_2O + AuCl_4^- \rightleftharpoons (DBC)_2H_2O + AuCl_4^-}$$

$$\mathrm{2(TRPO)_nH^+Cl^- + [IrCl_6]^{2-} \rightleftharpoons [(TRPO)_nH^+]_2[IrCl_6] + 2Cl^-}$$

35.1.3.4 配位取代机理

（1）贵金属配位取代机理特点。主要有以下几点：1）萃取剂分子进入贵金属配离子内界，形成疏水性的中性配合物；2）氢离子不参与反应，萃取率随配体 Cl^- 浓度的增高而降低；3）萃取动力学速度慢，混相时间需要几小时才能达到平衡；4）反萃困难；5）中性有机配合物在有机相中溶解性较好，萃取容量较大。

（2）热力学分析。此类萃取剂分子通常含有对贵金属离子亲和力很强的硫原子，如烷基硫醚 R—S—R、烷基亚砜 R—SO—R（硫原子以 sp^3 杂化轨道成键，处于四面体的一个顶点）以及硫代三烷基膦 $R_3P{=}S$；或者含有能形成螯合结构的环，如 β－羟基和 8－羟基喹啉衍生物，当这些萃取剂分子进入贵金属氯配离子内界构成疏水性中性配合物（ML_2Cl_2）或螯合物（ML_2）时，由于 M—L 键强于 M—Cl 键，要释放一份能量，此能量称为配位能，以 ΔE_{M-L} 表示。贵金属配离子从水相进入有机相要吸收一份水化能 ΔE_{hy}，也要释放一份数值不大的有机相内的溶剂化能。当从配离子内界逐出的配体 Cl^- 返回水相时，又释放 Cl^- 的水化能。此外，还有空腔能 $\Delta E_{ca}(MCl_n^{m-})$，配体 Cl^- 从水相进入有机相时此值为负，配体 Cl^- 返回水相时此值为正，但因 Cl^- 体积小，后者可略去不计。若不考虑熵变，则萃取过程的能量变化为：$\Delta E_{ex} = -\Delta E_{M-L} + \Delta E_{hy} - \Delta E_{ca} - \Delta E_{Cl^-}$。

萃取能否进行主要取决于配位能 ΔE_{M-L} 的大小：1）贵金属离子与配体氯的 M—Cl 键越弱，与萃取剂分子的 M—L 键越强，则越有利于萃取。因此，轻铂族金属的钌、铑、钯，特别是钯，容易和能与贵金属离子强烈键合或螯合的萃取剂发生此类反应。2）低酸度下，$PdCl_4^{2-}$ 可形成低负电荷的 $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ 甚至中性的 $[Pd(H_2O)Cl_2]$，大大降低了 ΔE_{hy}，有利于进入有机相。水合反应受控于 Cl^- 浓度，故 Cl^- 浓度越低，萃取率越高。3）从萃取平衡式看，氯离子为反应产物，其浓度增大也将使平衡常数降低。萃取平衡式为：$2L_{(O)} + PdCl^{2-}_{4(A)} \rightleftharpoons PdL_2Cl_{2(O)} + 2Cl^-_{(A)}$。4）空腔能及 Cl^- 水化的影响，类似于离子缔合机理。

（3）动力学分析。1）有机相中的萃取剂分子和水相中的贵金属氯配离子在相界面很难直接发生配位反应，只有当配阴离子进入有机相或萃取剂分子进入水相，作为均相反应配位取代时才容易发生。因此，此类萃取的反应速度比离子缔合机理慢得多。2）对于某一萃

取剂,配位反应的难易程度取决于配阴离子的几何构型和动力学活性。平面正方形的 $AuCl_4^-$ 和 $PdCl_4^{2-}$ 在 Z 轴方向没有配体,萃取剂分子最易与金属离子键合,其中 Au^{3+} 又比 Pd^{2+} 更易键合。$PtCl_4^{2-}$ 动力学活性差,比 $PdCl_4^{2-}$ 的稳定性大 10^5 倍,因此在高酸度下用亚砜萃取时,虽然都先以离子缔合机理进入有机相,但 $PdCl_4^{2-}$ 在有机相中转化为 $[PdL_2Cl_2]$ 萃合物的速度比 $PtCl_4^{2-}$ 的转化速度快得多,因而反应速率常数也要大得多。正八面体的 $PtCl_6^{2-}$、$RhCl_6^{3-}$ 和 $IrCl_6^{3-}$ 的亲核取代反应按 S_N1 机理(单分子亲核取代反应)进行,必须首先断开一个配体 Cl,萃取剂分子才能与金属离子键合,因此,以常用萃取剂萃取时,几乎还未发现配位机理的萃取。只有在高酸度下用亚砜萃取 $RhCl_6^{3-}$ 时,由于 $RhCl_6^{3-}$ 的动力学活性较大,少量以离子缔合机理萃入有机相后,会从玫瑰红色转化为黄色的 $Rh(R_2SO)_3Cl_3$,然后再以离子缔合萃取另一份 $RhCl_6^{3-}$,随着两种平衡的变化,可使 Rh^{3+} 的萃取率达到一定程度。3)对于某种氯配阴离子(如 $PdCl_4^{2-}$),不同萃取剂与贵金属离子键合的难易程度取决于萃取剂分子键合基团的碱度和整个分子结构的空间阻碍效应。4)加速剂也有一定影响,为了加快配位机理萃取 Pd^{2+} 的速度,可向有机相中加入少量有机胺,使萃取平衡时间从几小时缩短到 1 h。

(4)萃取顺序。萃取顺序取决于氯配阴离子的几何构型及动力学活性,不受最小电荷密度原理支配。5 种贵金属的萃取顺序为:$[AuCl_4]^- > [PdCl_4]^{2-} >> [PtCl_6]^{2-} \approx [RhCl_6]^{3-}$ $[IrCl_6]^{3-}$。相同构型的配阴离子,轻铂族金属的可萃性大于重铂族金属,如 $[PdCl_4]^{2-} > [PtCl_4]^{2-}$、$[RhCl_6]^{3-} > [IrCl_6]^{3-}$。

(5)反萃。欲使贵金属离子重新返回水相,必须破坏中性配合物或螯合物,通常可采用以下方法:1)用含有配位能力很强的亲水性配体的试剂,使形成具有亲水性表面的新配离子,如用 NH_4OH、$NaNO_2$、$(NH_2)_2CS$ 使 Pd^{2+} 形成 $Pd(NH_3)_4^{2+}$、$Pd(NO_2)_4^{2-}$、$Pd(SCN_2H_4)_6^{2+}$ 等配离子;2)用浓盐酸(如大于 10 mol/L)使 Pd^{2+} 与 β-羟肟或 8-羟基喹啉衍生物形成的螯合物重新开环,Pd^{2+} 则形成 $PdCl_4^{2-}$ 返回水相;3)用强还原剂直接从有机相中将贵金属离子还原为金属;4)从有机相中直接电沉积贵金属。

萃取机理的研究正随着萃取实践的不断扩展而继续深入和完善,至今仍有不少问题需要进一步探讨,如某些萃取剂(TN96I1、Lix63 等)萃取贵金属时会生成微乳液或反胶团,其萃取机理就不同于上述,而要复杂得多。

35.1.4 常用萃取剂

工业中应用的萃取剂品种繁多、名称各异,且有多种分类方法。实际应用中,多按萃取剂的结构特征分为中性磷类萃取剂、酸性磷类萃取剂、胺类萃取剂、中性含氧萃取剂、螯合萃取剂、含硫萃取剂等。

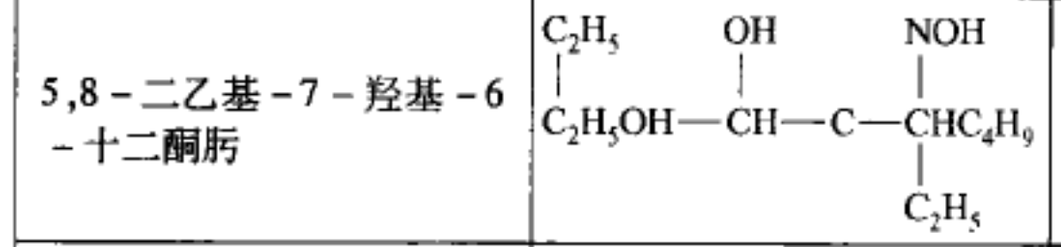
选择萃取剂主要应满足下列要求:选择性强;反萃、再生性能好;水相中溶解度较小,化学稳定性好,不降解,不与水相生成稳定乳化物;萃取剂及金属萃合物在稀释剂(有时还有改质剂)中易溶解,有良好的聚结性能;有较大的萃取容量;有良好的萃取动力学性能,萃取平衡较快;来源充足,价格适宜;非易燃、易挥发物质,无毒或低毒,使用安全。实际上,萃取剂很难全部满足上述要求,通常只能在优先满足萃取选择性,反萃、再生性能等基本要求的前提下,综合考虑其他因素,择优者选用之。

贵金属萃取分离工艺中常用的萃取剂见表 35-2。

表 35-2 贵金属萃取分离工艺中常用的萃取剂

名称		分子式或结构式	代号或缩写		基本性质					
			国内	国外	相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	沸点 /℃	闪点 /℃	黏度 η /MPa·s^{-1}	水中溶解度 /g·L^{-1}
中性含磷类萃取剂	磷酸三丁酯	$(n-C_4H_9O)_3P=O$	TBP	TBP	266.37	0.9727(25℃)	289 (760×133Pa)	145	3.32(25℃)	0.39(25℃)
	丁基膦酸二丁酯	$(C_4H_9O)_2(C_4H_9)P=O$	P_{205}	DBBP	250.32	0.9504(d_4^{28})	114~116 (1×133Pa)		5(25℃)	0.5
	三辛基氧化膦	$(C_8H_{17})_3PO$(固态)	P_{201}	TOPO Cyanex921	386.65		210~225 (3×133Pa)			0.008(20℃)
	二丁基膦酸丁酯	$(C_4H_9O)(C_4H_9)_2P=O$	P_{203}	BDBP	234.32	0.9262 (20℃)	128~130(5~7)×133Pa			4.5
	三丁基氧化膦	$(C_4H_9)_3PO$		TBPO	218.1					
	烷基膦酸二烷基酯	$RR'R''P=O$	P_{218}	DAMP		0.8605	102~104			0.3
中性含氧萃取剂	乙醚	$C_2H_5OC_2H_5$		Et_2O	74.124	0.7135 (20℃)	34.481	9.4	0.242(20℃)	65.9(20℃)
	仲辛醇	$CH_3(CH_2)_5CHCH_3OH$	仲辛醇	2-Octanol	130.22	0.8193 (20℃)	178.5			1.0
	混合醇	$ROH(R=C_7\sim C_9)$	混合醇			0.825	194~231			1.09
	甲基异丁基酮	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$	MIBK	ROH Hexone	100.155	0.8006 (20℃)	115.65	15.6	0.585 (20℃)	17 (25℃)
	二丁基卡必醇	$C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_8$	DBC	DBC	218.33	0.8837 (d_4^{20})	149.2	25	0.862 (25℃)	3(20℃)
	二仲辛基乙酸胺	$CH_3CON(C_8H_{17}-Sec)_2$	N_{503}		283.5					0.01
含硫萃取剂	二异戊基硫醚	$(i-C_7H_{11})_2S$	S_{201}		174.34	0.8283	85~88	74~77	1.072	
	二正庚基硫醚	$(n-C_7H_{15})_2S$		DNHS	198	0.84	230			0.12
	二异辛基硫醚	$(i-C_8H_{17})_2S$	S_{219}		258	0.8485	124~128		3.52	
	石油硫醚		PS_{501}		210	0.957			6.612	1.79
	二正辛基亚砜	$(n-C_8H_{17})_2SO$(固态)	DOSO		274	0.984				
	二异辛基亚砜	$(i-C_8H_{17})_2SO$	DIOSO		274	0.8995(25℃)	300		24.09	
	石油亚砜	多种组分的混合物	PSO		180~250	0.9577(20℃)	300		7.199	

续表 35-2

名称		分子式或结构式	代号或缩写		基本性质					
			国内	国外	相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	沸点 /℃	闪点 /℃	黏度 η /MPa·s^{-1}	水中溶解度 /g·L^{-1}
螯合萃取剂	5,8-二乙基-7-羟基-6-十二酮肟		N_{509}	LIX63	257.4		125~126 (0.01×133Pa)			0.02
	2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟		N_{530}	LIX65N	341.4		0.4~0.6			$<5\times10^{-6}$
酸性磷类萃取剂	二-(2-乙基己基)磷酸	$(C_2H_5C_6H_{12}O)_2POOH$	P_{204}	HDEHP	322.43 (乙酸中)	0.9699 (25℃)	233	206	34.77 (25℃)	0.012 (25℃)
	单十四烷基磷酸	$(RR'CHCH_2O)P(O)(OH)_2R+R'=C_{12}\sim C_{14}$	P_{538}		194.5 (苯中)			137	469.0 (25℃)	0.05
	二(2-乙基己基)膦酸(2-乙基己基)酯	$[C_2H_5C_6H_{12}O][C_2H_5C_6H_{12}]PO(OH)$		HEHEHP	306.4 (乙酸中)	0.9475	235	198	36(25℃)	0.08
	十二烷基苯磺酸	$C_{12}H_{23}C_6H_4SO_3H$		HD	544					
胺类萃取剂	仲碳伯胺	$(C_nH_{2n+1})_2CHNH_2$ ($n=9\sim11$)	N_{1923}	AII19	312.6	0.8154 (25℃)	140~202 (5×133Pa)		7.773	0.0625
		$R^1R^2CHNH_2$ ($R^1=R^2=C_8\sim C_{11}$)	7101		250~270		135~180 (3×133Pa)			
	三正辛胺(叔胺)	$(C_8H_{17})_3N$	N_{204}	TOA TiOA	365~367	0.7771 (20℃)		168		
	三异辛胺	$[CH_3(CH_2)_3CHC_2H_5CH_2]_3N$	TIOA	Adogen-381	353	0.8124 (25℃)	180~202	188	8.41 (25℃)	<0.01
	三烷基胺	$(C_nH_{2n+1})_3N$($n=8$、10,直链烷基混合物)	N_{235}	Alamine-336	387	0.8153 (25℃)	180~230 (3×133Pa)	189	10.4(25℃)	<0.01
		$(C_{12}H_{25})_3N$	7301	Adogen-363	370~420 (25℃)	0.8156	180~240 (3×133Pa)	199	10.5 (25℃)	<0.01
	氯化三烷基甲胺	$R_3N_3CH_3Cl^-$,R=$C_8\sim C_{10}$ 7402 中 R=$C_9\sim C_{11}$	N_{263}7402	Aliquat-336	459.7	0.8951 (25℃)		160	1204 (25℃)	0.04

各类萃取剂的主要特性及萃取机理简要介绍如下。

(1) 中性含磷类萃取剂,是磷酸(H_3PO_4)的 3 个羟基全部被烷基酯化或取代的化合物,如 TBP 和 TOPO。这类萃取剂含有 P═O 键,磷酰基团上有三个不同的烷基,主要通过磷酰基上的氧与金属氯配阴离子形成中性疏水的溶剂化合物进入有机相。其反应官能团═P═O 的碱性、P═O 键的极性,随分子中 P—C 键数目的增多而增强;P—C 键比 P—O—C 键强,化学稳定性高,抗酸分解性能好且水溶性小;配位氧原子的碱性也比含氧中性萃取剂(醚、酮、醇)的配位氧原子强,萃取性能好。它们萃取金属氯配阴离子能力的顺序是:

$$R_3PO > R_2(RO)PO > R(RO)_2PO > (RO)_3PO$$

用 TBP 和 TOPO 萃取 H_2PtCl_6 和 H_2IrCl_6 时的反应可表示为:

$$H_2PtCl_6 + 2TBP_{(O)} \rightleftharpoons [(H \cdot TBP)_2PtCl_6]_{(O)}$$

$$H_2IrCl_6 + nR_3PO_{(O)} \rightleftharpoons nR_3PO \cdot H_2IrCl_{6(O)}$$

该类萃取剂黏度较大,常使用煤油、正辛烷、异辛烷、四氯化碳、甲苯等作稀释剂。

(2) 酸性磷类萃取剂,含酸性基团,依靠所含的 1 或 2 个氢离子与水相中的金属阳离子交换。萃取剂的酸性越强,对阳离子的萃取能力越强。主要用于从贵金属溶液中分离少量 Cu、Ni、Fe 等贱金属阳离子。

(3) 胺类萃取剂,属于亲质子碱性萃取剂,可萃取呈氯配阴离子状态的所有金属,特别对 Au^{3+}、Pt^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+} 等的氯配阴离子萃取能力很强,是目前已应用于萃取分离 Pt、Ir 的主要萃取剂。根据氮原子上连接的烷基数不同,分为伯胺(RNH_2)、仲胺(R_2NH)、叔胺(R_3N)和季铵盐[$R_3N(CH_3)^+Cl^-$]4 类,碱性逐渐增强。季铵盐是强碱萃取剂,能在高 pH 值溶液中应用,但对金属氯配阴离子的萃取能力则随碳链支链化的加强而减弱。

胺(以 Am 表示)与水相中的酸平衡,首先形成胺阳离子和盐,如以其与 HCl 平衡后萃取铂为例,反应为:$Am_{(O)} + HCl \rightleftharpoons (AmH^+\ Cl^-)_{(O)}$,$2(AmHCl)_{(O)} + PtCl_6^{2-} \rightleftharpoons [(AmH)_2PtCl_6]_{(O)} + 2Cl^-$。

另一种是胺分子取代金属氯配阴离子中的 Cl^-,使 Pt 进入有机相,属于配位基交换机理,反应为:$2Am_{(O)} + PtCl_6^{2-} \rightleftharpoons [Pt(Am)_2Cl_4]_{(O)} + 2Cl^-$。

伯胺氮原子上只有 1 个烷基,因此 N—键配位基交换能力强,以配位基交换机理萃取。季胺氮原子上已连接 4 个烷基,对 N—键形成位阻,以形成离子对机理萃取。中间的仲胺和叔胺两种萃取机理都有,但仲胺倾向伯胺以配位基交换为主,叔胺倾向季胺以形成离子对为主。

取代金属氯配阴离子中 Cl^- 的反应发生在配合物内界,速度慢、难反萃,但选择性高;形成离子对萃取则相反。因此,萃取选择性高低的顺序是:伯胺 > 仲胺 > 叔胺 > 季铵盐,而萃取能力及易反萃的顺序则是:季胺 > 叔胺 > 仲胺 > 伯胺。目前应用最多的是叔胺。

(4) 螯合萃取剂,是具有多官能团的弱酸,通常同时有酸性和碱性两种官能团,萃取水相中的金属阳离子 Me^{n+} 或可离解为 Me^{n+} 的氯配阴离子 MeL_x^{n-xb}(b 为配位体 L 的负价)。金属离子取代酸性官能团中的 H^+,并与碱性基团配位 L 形成疏水性螯合物,已成功应用羟肟类萃取剂萃取分离 Pd。即用 C═N 键与钯的氯配阴离子生成双配位配合物,萃取反应在贵金属氯配阴离子内界进行,螯合取代反应空间位阻大、萃取慢、反萃难,但选择性高。

(5) 中性含氧萃取剂,是指醚、醇、酮、醛及酰胺等有机化合物,含 C—O 键。在弱酸性溶液中生成中性的溶剂化配合物以萃取金属。即中性萃取剂—S(醇、醚、酮、酯)分子不与

贵金属配阴离子形成离子对，也不进入配阴离子的内界交换 Cl^-，即通过溶剂化作用在贵金属配合物外层形成疏水层，降低在水中的溶解性，使贵金属配合物进入有机相。最典型的例子是用 S 萃取金，反应为：$(MCl_x)^{n-}_{(A)} + yS_{(O)} = [MCl_{x-y} \cdot S_y]^{y-n}_{(O)} + yCl^-$。

（6）含硫萃取剂，主要指具有 S^{2-} 键的硫醚 R_2S，和具有 S ═ O 键的亚砜 R_2SO。亚砜为硫醚的氧化产物。它们都能从石油精炼中作为副产品回收，也可直接化工合成；前者价格便宜、供应充足，但纯度较差、组成复杂；后者则相反。硫醚已被确认是从大量贱金属溶液中萃取 Au、Pd 及从其他铂族金属中分离 Pd 的特效萃取剂，具有选择性好、萃取率高等特点。硫醚中烷基碳链的长度多为 $C_4 \sim C_8$，通过硫离子成键形成稳定的 Pd ═ S 离子缔合物，使 Pd 的氯配阴离子萃取进入有机相，反应为：$PdCl_4^{2-} + 2(R—S—R)_{(O)} = PdCl_2 \cdot (R—S—R)_{2(O)} + 2Cl^-$。

碳链碳原子数不多于 5 的硫醚萃取动力学速度快，但水溶性大，对铂的选择性低；而碳原子数不少于 8 的硫醚则相反。上述各种硫醚都可以氧化为相应的亚砜，通过 S ═ O 键配位。

两种或两种以上萃取剂组成的多元有机相，通过协同效应使萃取分配系数大于任一单一萃取剂的分配系数，称为“协同萃取”。研究和应用较多的是螯合萃取剂与中性萃取剂组成的协同体系，因为单独的螯合萃取剂和被萃配合物螯合后剩下的自由配位键多与水分子结合，降低了疏水性，影响了分配比；加入协同萃取剂（多为极性强的中性磷类萃取剂）可取代水分子形成饱和的螯合物，增强了疏水性，提高了分配比。贵金属协同萃取方面已有一些研究成果，但目前在萃取工艺中尚缺成功应用的实例。

35.2 贱金属的萃取分离

贵金属溶液中常见的贱金属杂质有 Fe、Cu、Ni、Co、Zn 及 Pb 等，它们在酸性溶液中多呈阳离子状态，极性与贵金属氯配阴离子（除 Rh 的水合阳离子外）截然相反。用萃取技术分离这些杂质金属阳离子时，贵金属一般不会发生共萃损失。

35.2.1 常用萃取剂

萃取贱金属阳离子用酸性萃取剂，分为酸性膦类、羧酸类和磺酸类等。

（1）酸性膦类萃取剂，主要有单烷基膦酸、二烷基膦酸、烷基膦酸单烷基酯、二烷基次膦酸、双膦酸等 5 种。它们都有一个或两个氢离子可与料液中的金属阳离子交换，使金属进入有机相。萃取剂酸性越强，萃取能力越强。烷基膦酸在有机相中有强烈的二聚或多聚倾向，在脂肪烃、芳烃等非极性溶剂中多呈二聚状态，在极性大的溶剂中则成单分子。

最重要的萃取剂有：二（2－乙基已基）磷酸（HDEHP 或 P_{204}）、二（2－乙基乙基）膦酸（2－乙基乙基）酯（HEHEHP 或 P_{507}）、单十四烷基磷酸（P_{538}）、异辛基膦酸单异辛基（PC88A 或 507）、磷酸单烷基酯（P_{538}）、单（2－乙基己基）膦酸（H_2MEHP）、二（正丁基）膦酸（HDBP）等。

（2）羧酸类萃取剂主要有：环烷酸、叔碳酸 C547、Versatic 系列异构羧酸等，属于弱酸性萃取剂，其从水相中萃取贱金属阳离子的行为类似于烷基膦酸。

（3）磺酸类萃取剂（RSO_2OH），属于强酸性萃取剂，能从高酸度（H^+ 浓度约为 2 mol/L）溶液中萃取金属阳离子。

35.2.2 应用实例

针对不同物料、不同组分，可采用不同的萃取剂和工艺流程，实现贵、贱金属的分离。

35.2.2.1 Rh、Ir 料液除贱金属

萃取分离 Au、Pd、Pt 后的溶液中，贱金属（Cu、Ni、Fe、Co）总质量浓度为 11 g/L，而 Rh 与 Ir 的质量浓度仅有 0.32 ~ 1.00 g/L。选用 P_{204} 或 P_{507} 共萃除去贱金属后，萃残液经水解沉淀、盐酸溶解获得较高浓度的 Rh、Ir 溶液，再进行下一步分离。

贵、贱金属质量比约为 1:20，用碱液调整 pH≈1。工艺要点为：（1）萃取。比较 P_{204} 和 P_{507} 的萃取效果，后者分相较慢，界面有少量泡沫层，不如前者。采用 30% P_{204} + 正十二烷有机相（皂化 60%），相比为 1，逆流四级萃取，严格控制萃余液 pH = 4.5 ~ 5.0，则 Fe、Cu 萃取率高于 99%，Ni、Co 的萃取率高于 96%。由于萃取终点 pH 值较高，部分 Rh、Ir 也呈阳离子共萃。（2）洗涤。用 5% NaCl 溶液，相比为 2:1，逆流三级洗涤，洗液中 Rh 质量浓度约为 0.003 g/L、Ir 质量浓度小于 0.001 g/L，分别占料液中金属量的 2.5% 和约 1%，并入萃残液水解沉淀回收。（3）反萃。用 6 mol/L HCl 溶液，相比为 1，逆流六级反萃，每级平衡时间为 5 min，反萃液中分散 $w(Rh) \approx 5\%$、$w(Ir) \approx 2\%$，作为废酸返回精炼使用时予以回收；若用带还原性的反萃剂，相比为 3:1，三级反萃，每级平衡时间为 15 s，效果更好，HCl 消耗少、生产周期短，延长了有机相循环使用的寿命。（4）再生。有机相用 NaOH 溶液平衡后，即可返回再用。

萃取分离贱金属后，残液中贵、贱金属比提高至 7:1，萃残液和洗涤液合并，用碱液中和水解出 Rh、Ir 的氢氧化物沉淀，过滤后用盐酸溶解，溶液中 Rh 与 Ir 的质量浓度达 7.5 ~ 10 g/L，贱金属质量浓度小于 1 g/L，送去进行 Rh、Ir 的分离和精炼。

35.2.2.2 铑溶液中分离贱金属

方法是：使溶液中的 Pt^{4+}、Pd^{2+}、Au^{3+}、Rh^{3+}、Ir^{3+} 及 Ir^{4+} 充分转化成为氯合或氯水合阴离子，而 Fe^{3+}、Ni^{2+}、Cu^{2+} 主要仍以水合阳离子形式存在。用二 -（2 - 乙基已基）磷酸（D_2EHPA）- 煤油溶液萃取时，Fe、Ni、Cu 萃取率高于 97%，贵金属萃取率低于 1%。

也可在 3 mol/L 盐酸中，用 2 mol/L 正辛基苯胺萃取铂族金属和金（0.01 mol/L），同样能够与大量的 Ni^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}（1 mol/L）等分离。

萃取后，将大部分贱金属分离除去，如铜与铂族金属比值为 400:1 的原始溶液，萃取后比值变为 20:1，富集约 20 倍。

萃取是从贵金属溶液中分离贱金属的合理方法之一，并可使贵金属萃取分离工艺全部实现连续操作，也可推广应用于从其他二元或多元贵金属溶液中分离贱金属。

可选用的萃取剂还很多，不少还可同时进行贵金属间的相互分离和提纯。

35.3 金的萃取

萃取金的报道，最早见于 1911 年 Mylius 用乙醚从金的盐酸溶液中提取 $HAuCl_4$，实现了 Au 与 Pd 的分离。以后随着金冶炼和分析技术的发展，开展了大量的研究工作。铂族金属冶金工业中，国际镍公司阿克统精炼厂首先将二丁基卡必醇萃金用于生产，负载有机相经洗涤后，用热草酸溶液还原析出金；英国罗伊斯统（Royston）的马太吕斯腾堡精炼厂（MRR）用 TBP 或甲基异丁基酮（MIBK）萃取金，稀 HCl 洗涤除杂后，铁粉还原，产出单质金；1983 年，中国金

川冶炼厂用二丁基卡必醇萃金，用草酸反萃，海绵金经酸洗后铸锭，可得99.99%的纯金锭。

金溶剂萃取技术的研究工作现在已取得较大进展，在铂族金属冶金过程中，主要是从酸性氯化物介质中萃取金，即金基本上是以 $AuCl_4^-$ 状态存在。金的被萃取机理可分为溶剂化萃取、离子缔合萃取和配位配合萃取3类。近代，中国对金的萃取剂也进行了大量的试验研究工作并逐步应用于生产。用于金的萃取剂甚多，除二丁基卡必醇、二异辛基硫醚、仲辛醇及乙醚外，甲基异丁基酮、磷酸三丁酯以及石油亚砜、石油硫醚等均是金的良好萃取剂。

适用于萃取分离或金精炼的原料很多，如含金的铂族金属精矿、含金边角废料（其品位低至百分之几，高至百分之几十）及回收得到的各种含金溶液等。由于固体物料通常用王水或水溶液氯化溶解法转入溶液，故金均以 $AuCl_4^-$ 状态存在于溶液中。

35.3.1　二丁基卡必醇（DBC）萃取

二丁基卡必醇（二乙二醇二丁醚）属于长碳链的醚类化合物，分子式为 $C_{12}H_{26}O_3$，结构式为 $C_4H_9—O—C_2H_4—O—C_2H_4—O—C_4H_9$。其对金有优良的萃取性能，萃取时金的平衡浓度见图35-1。当有机相中 Au^{3+} 的质量浓度高达25 g/L时，萃余液中 Au^{3+} 浓度不超过10 mg/L，其分配比为2500。当被萃液中金浓度为 3.84×10^{-2} mol/L、HCl浓度为2 mol/L和3 mol/L条件下，DBC萃金的分配系数相应为885及1820。实验表明，金几乎完全被萃取。不同酸度下，有关金属的萃取情况见图35-2，这说明除Sb、Sn外，在较低酸度下其他金属均可以与金有效地分离。

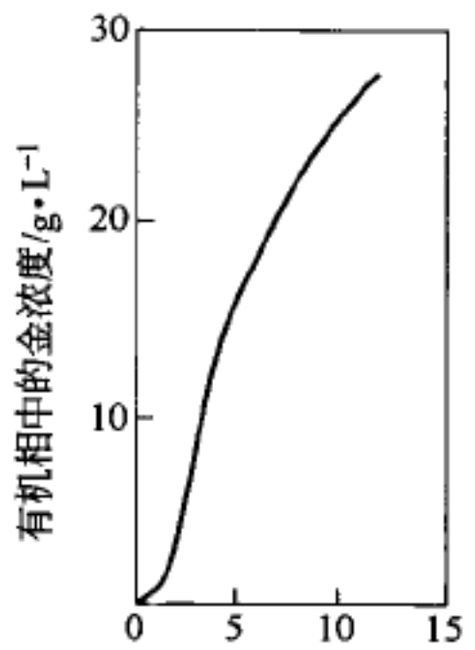


图35-1　DBC萃取时金在两相中的平衡

二丁基卡必醇萃取速度很快，30 s即可平衡。金的萃取容量大于40 g/L。有机相中夹带的杂质，可用0.5 mol/L HCl溶液（相比为1:1）洗涤除尽。但反萃较难，通常采用草酸还原法，即将载金有机相加热至70～85℃，用5%草酸溶液还原2～3 h，金即可全部被还原，得到的海绵金经酸洗、水洗、烘干，即可熔铸成锭，品位达99.99%。

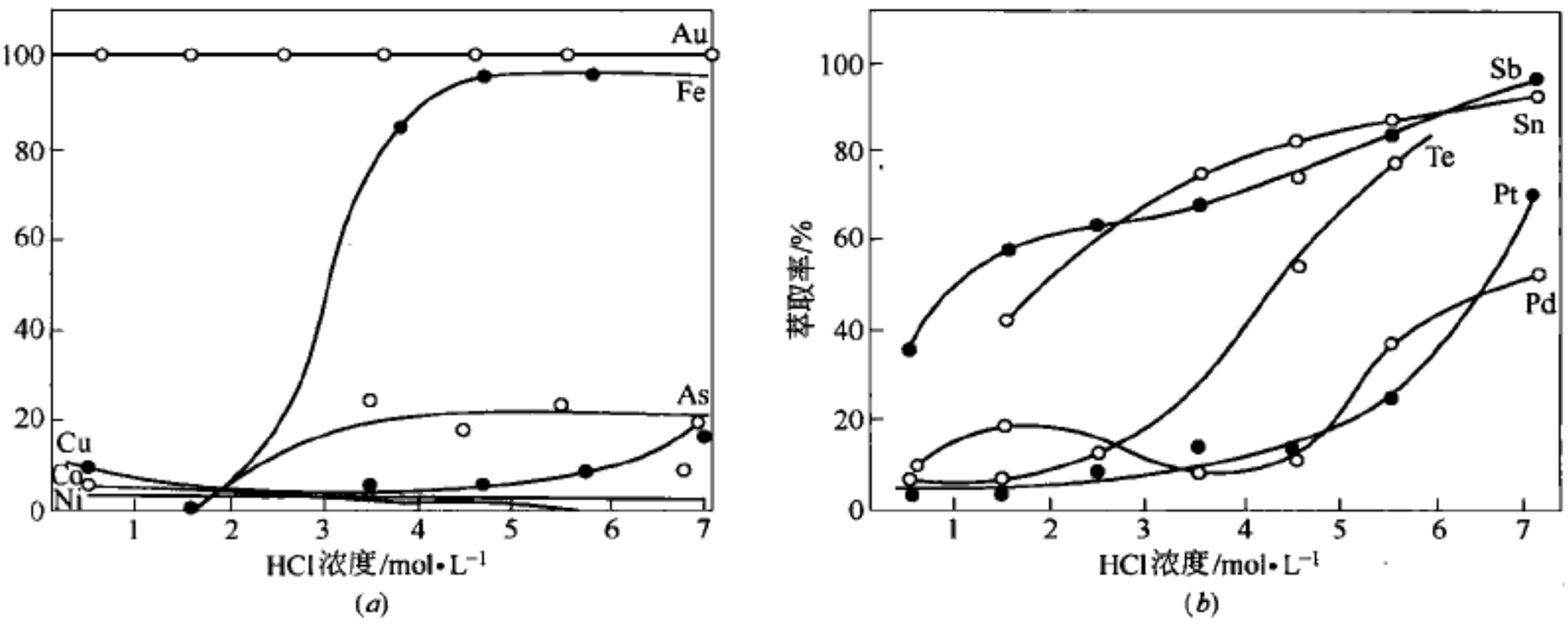


图35-2　DBC萃取时各金属萃取率与酸度的关系

（a）不同盐酸浓度下金、铁、砷、钴、铜、镍的萃取（萃取条件为相比1:1）；

（b）不同盐酸浓度下铂、钯、锑、锡、碲的萃取（萃取条件为相比1:1）

（1）长沙矿冶研究院首创用烧碱代替金属钠工业合成二丁基卡必醇，将萃取剂成本降低70%以上，并用于生产。1983 年 10 月，二丁基卡必醇从金川冶炼厂贵金属原液中萃金的新工艺投产。以 1993 年 6 ~ 8 月数据为例：料液金质量浓度为 0.94 ~ 2.0 g/L，萃余液金浓度为 0.0025 ~ 0.0058 g/L，金萃取率为 99.49% ~ 99.74%，回收率达 98.7%，产品纯度达 99.99%。

操作条件为：1）萃取。相比 1:1，1 级，室温，混合、澄清各 5 min，料液酸度（HCl）为2.5 mol/L。2）洗涤。HCl 0.5 mol/L，相比 1:1，3 级，室温，混合、澄清各 5 min。3）还原。还原剂为 5% 草酸溶液（理论量的 1.5 ~ 2 倍），70 ~ 85℃，搅拌 2 ~ 3 h。萃取、洗涤均在箱式萃取器中进行。

另有报道，锇、钌蒸残液为 SO_4^{2-} - Cl^- 混合介质，$\rho(Cl^-) = 10 \sim 100$ g/L，两种溶液成分见表 35-3。

表 35-3 锇、钌蒸残液主要成分

质量浓度/g · L^{-1}								$c(H^+)$/mol · L^{-1}
Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Fe	Cu	Ni	
3.0	11.7	5.18	0.88	0.36	2.39	6.32	5.60	2 ~ 4
1.71	4.97	2.79	0.34	0.53	3.08	6.04	5.55	2 ~ 4

DBC 萃取金的步骤为：1）萃取：相比为 1、料液盐酸酸度为 2.5 mol/L、室温、4 ~ 5 级逆流萃取，每级混相 5 min，萃残液 $\rho(Au) < 0.005$ g/L，萃取率高于 99.5%。2）洗涤。用 0.5 mol/L HCl、相比为 1、室温、3 ~ 4 级逆流洗涤，每级混相 5 min。3）还原。用 5% 草酸溶液（理论量的 2 倍）、80℃、搅拌还原 2 ~ 3 h，产出金粉纯度为 99.99%，铸为金锭。DBC 返回萃取，全过程的金回收率为 98.7%。

采用乙二醇单丁醚脱水的方法制备 DBC，可获高转化率（单程转化率为 44.7%），生成类似 DBC 结构的金萃取剂（DBC′），工艺简单，且某些性能优于 DBC。当料液金质量浓度为 1 ~ 5 g/L 时，萃余液金含量降至 4.72 ~ 7.10 mg/L，萃取率达 99.53% ~ 99.29%。

（2）国际镍公司阿克统厂用 DBC 萃取金的生产过程及设备系统，见图 35-3。

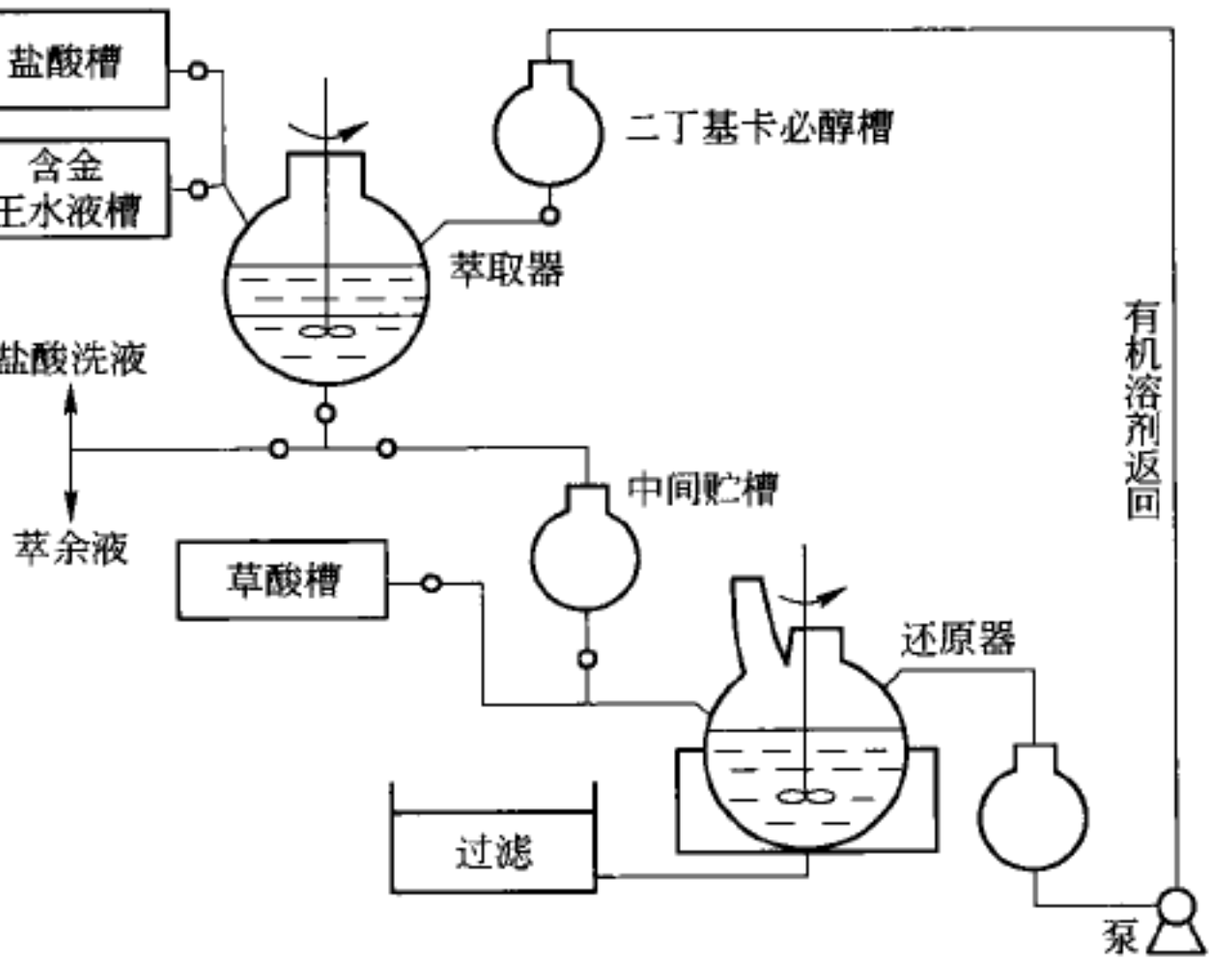


图 35-3 阿克统二丁基卡必醇萃取金过程与设备示意图

料液组成为：Au 4 ~ 6 g/L，Pt、Pd 各 25 g/L，Os、Ir、Ru 微量，Cu、Ni、Pb、As、Sb、Bi、Fe、Te 等总质量分数不大于 20%，盐酸浓度 3 mol/L，Cl^- 总浓度 6 mol/L，相比 1:1。萃取混合器（200 L）由 QVF 玻璃制成，配有 QVF 玻璃高速涡轮搅拌器。萃取澄清后，从底部排出水相，有机相留在萃取器内，再进行新液萃取。一般在有机相含金达 25 g/L 时即为终点。载金有机相用 1.5 mol/L 盐酸洗涤 3 次除杂后，送还原器还原。还原反应器外部以电阻丝加热，并有搅拌桨及排气装置，还原温度不低于 90℃。反应结束后，经冷却、澄清将有机相虹吸排出、返回使用，再过滤分离金粉。金粉先用稀盐酸洗涤除杂，再用甲酸洗涤除去吸附的有机相，最后熔融、水淬成金粒，其品位达 99.99%。实践证明，萃取流程较过去采用的硫酸亚铁还原 - 电解流程周期短、成本低；但是有机相在萃取过程中的损失率高达 4%，在生产成本上占有较大比例。

35.3.2　甲基异丁基酮萃取

甲基异丁基酮（MIBK）为无色透明液体，属于中性含氧萃取剂，分子式为 $(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$。萃金时形成不稳定的锌盐离子缔合物 $[(CH_3)_2CHCH_2COCH_3]^+AuCl_4^-$，易于被草酸还原，反应为：

$$(CH_3)_2CHCH_2COCH_{3(O)} + HAuCl_4 \longrightarrow [(CH_3)_2CHCH_2COCH_3H]^+AuCl_{4(O)}^-$$

马太吕斯腾堡精炼厂（MRR）已将此工艺应用于萃金生产，金萃取容量可达 90.5 g/L，金及各杂质元素在不同水相酸度下的萃取曲线见图 35-4，在较低酸度下金就可完全被萃取，而其他杂质元素的萃取率低于 1%。

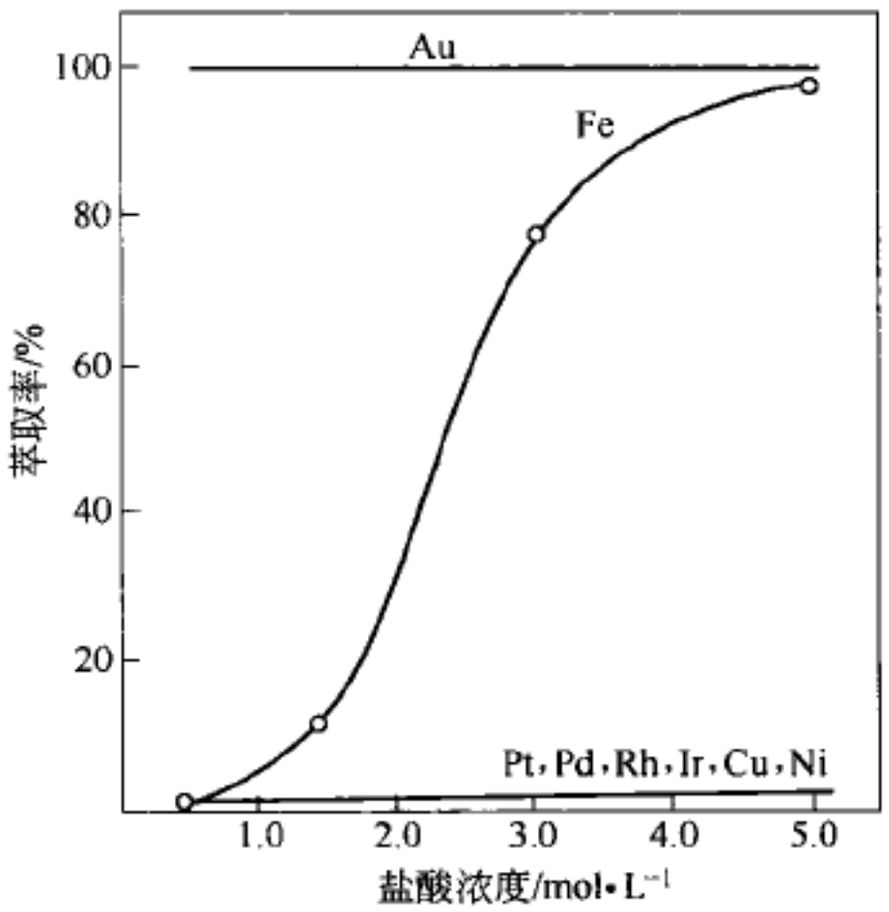


图 35-4　甲基异丁基酮对各元素萃取率与水相盐酸浓度的关系

某溶液成分为：Au 0.87 g/L、Pt 2.65 g/L、Pd 1.55 g/L、Rh 0.2 g/L、Ir 0.18 g/L，Cu 5.32 g/L、Ni7.3 g/L、Fe 0.09 g/L，用甲基异丁基酮萃取。采用 0.5 mol/L HCl、相比为 1:(1 ~ 2)、3 级萃取、萃取 5 min，用 0.1 ~ 0.5 mol/L HCl 洗涤两次，金萃取率达 99.9%，并与其他杂质有效分离。经洗涤后的有机相用 5% 草酸溶液，90 ~ 95℃ 条件下还原蒸发，不定时搅拌，待有机相完全挥发后过滤、洗涤、烘干，得 99.99% 的海绵金，直收率为 99.8%。有机相蒸发冷凝回收、返回使用。

用甲基异丁基酮从含多种贵金属的溶液中萃取分离金时，相比为 1:1，12 级逆流萃取，原液为 5 mol/L HCl，金萃取率达 99% ~99.9%。对成分为：Pt 3.2 g/L、Pd 2.8 g/L、Au 0.33 g/L、Cu 2.1 g/L、Zn 2.3 g/L、Bi 7.8 g/L、Fe 0.15 g/L、Se 3.5 g/L、Sn 2.4 g/L 的铂钯精矿氯化浸出液，用 MIBK 萃取金，O/A = 0.1、萃取 6 min、酸度为 0.5 ~3.0 mol/L，则一级萃取率高于 99%；有机相用 5% 草酸溶液加热反萃，MIBK 蒸馏冷凝后回收再用于萃取。还有报道，用甲基异丁基酮萃取，用 NaOH 反萃，经 Na_2SO_3 还原、洗涤、烘干后可制得 99.996% 的纯金粉。

甲基异丁基酮沸点、闪点低，易燃，需蒸发冷凝再生。

35.3.3 二异辛基硫醚萃取

二异辛基硫醚（S_{219}）为无色透明的油状液体，无特殊臭味，与煤油等有机溶剂可无限混溶。酸度对 Au^{3+} 的萃取基本无影响（见图 35-5），很低酸度下也可定量萃取，而 Pt^{4+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Sn^{2+}、Sn^{4+} 均不被萃取，Fe^{3+} 在盐酸酸度为 3 mol/L 时可被少量萃取，Pd^{2+}、Hg^{2+} 则可与 Au^{3+} 共萃。因此，若无 Pd^{2+}、Hg^{2+} 存在，可在较宽酸度范围内和其他杂质分离。萃取剂质量分数以 50% 为宜，太低时易出现第三相，含金有机相不易保持稳定。温度变化对萃取影响不大，13 ~38℃ 范围内，金萃取率均大于 99.98%；但在温度低于 30℃ 时容易生成第三相。

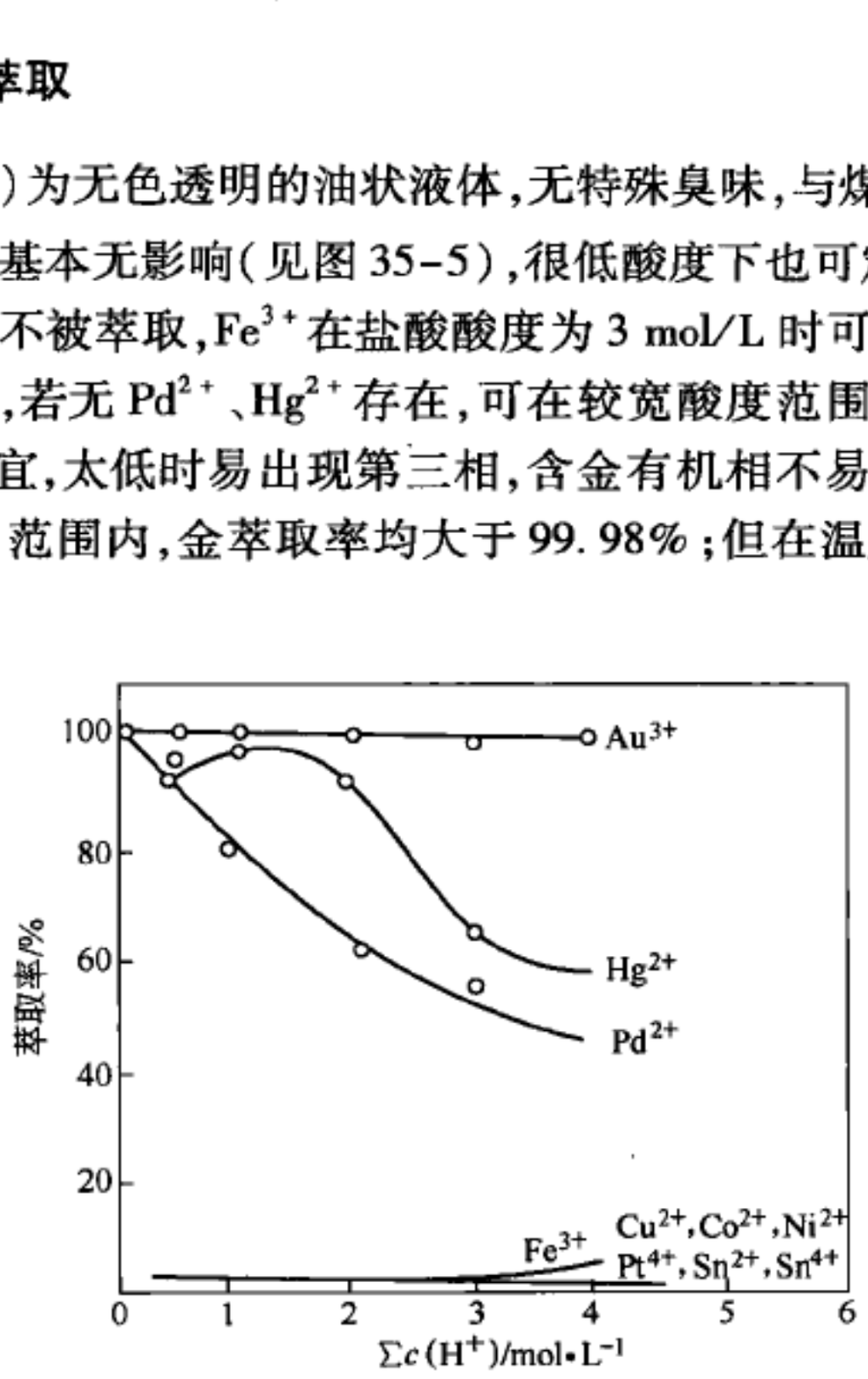


图 35-5 酸度对二异辛基硫醚萃金和某些杂质元素的影响

用二异辛基硫醚萃金时，有机相为 50% 二异辛基硫醚 - 煤油，水相中金属离子质量浓度分别为：Au^{3+} 10 g/L、Hg^{2+} 1 g/L、Pt^{4+} 4 g/L、Pd^{2+} 1 g/L、Fe^{3+} 1 g/L、Co^{2+} 0.6 g/L、Ni^{2+} 2.2 g/L、Cu^{2+} 0.58 g/L、Sn^{2+} 1 g/L、Sn^{4+} 1 g/L。5 s 内就可定量萃取。

萃金有机相经稀盐酸洗涤除杂后，用亚硫酸钠的碱性溶液反萃，室温下即可使有机相中的金以金亚硫酸根配阴离子完全转入水相；再用盐酸酸化，变为亚硫酸体系，金即析出。经过滤得到海绵金，稀盐酸洗涤后，烘干、铸锭；有机相经稀盐酸再生可反复使用。

中国曾用该法进行金精炼，先经王水溶解，两级萃取、洗涤，两级反萃，加浓盐酸酸化析金，然后洗涤、烘干、熔铸。萃取条件为：原液金质量浓度 50 g/L，2 mol/L HCl，用 50% 二异

辛基硫醚 - 煤油(含三相抑制剂)萃取,相比 1:1,2 级,常温,萃取 1 min,金萃取率达 99.99%。采用 0.5 mol/L HCl 洗涤载金有机相。酸化条件,50 ~ 60℃,盐酸用量为与亚硫酸钠等当量。金析出率 99.97%,回收率可达 99.99%,产品纯度和电解金相当。反萃液为 0.5 mol/L NaOH 与 1 mol/L Na_2SO_3,两相接触 5 ~ 10 min,2 级,反萃率达 99.1%。萃取与反萃均在离心萃取器内进行。

35.3.4　仲辛醇及混合醇萃取

仲辛醇化学分子式为 $C_8H_{17}OH$,其结构式为 $CH_3(CH_2)_5$—CHOH—CH_3,无色,易燃,不溶于水,在强酸溶液中能形成鎓盐。如以 R 代表 $CH_3(CH_2)_5CH_2CH_3$,则可将缔合体简写为 $[ROH]^+Cl^-$,萃取反应为:

$$[ROH]Cl + HAuCl_4 \rightleftharpoons [ROH]AuCl_4 + HCl$$

$[ROH]AuCl_4$ 也是一种鎓盐,与草酸的还原反应为:

$$2[ROH]AuCl_4 + 3H_2C_2O_4 \longrightarrow 2Au\downarrow + 2C_8H_{17}OH + 8HCl + 6CO_2\uparrow$$

上海某冶炼厂用水溶液氯化法分离铜阳极泥中的金、银,获得含 Au、Pt、Pd 和 Cu、Pb、Se 等金属的氯化液,用仲辛醇萃金可获得较好效果。条件为:(1) 萃取。国产工业仲辛醇先用等体积的 1.5 mol/L HCl 溶液饱和(氯化液 HCl 酸度也为 1.5 mol/L),相比视氯化液含金浓度而定,仲辛醇萃金容量大于 50 g/L,一般相比为 1:5,萃取温度为 25 ~ 35℃,萃取 30 ~ 40 min,澄清 30 min,机械搅拌速度为 500 ~ 600 r/min。(2) 还原。有机相含金以 40 ~ 50 g/L 为好,草酸溶液浓度为 7%,相比为 1:1,还原温度高于 90℃,搅拌速度为 500 ~ 600 r/min,还原反应 30 ~ 40 min。仲辛醇从含金氯化液中经两级逆流萃取,金萃取率高于 99%,金锭品位达 99.98%,有机相反萃后用等体积 2 mol/L HCl 洗涤、返回使用,过程中有机相损失低于 4%。萃余液以铜置换,回收其中的金、铂、钯等。实验表明,用仲辛醇处理时,只有在氯化液中 $m_{Au}/m_{Pt+Pd} > 50$ 时,对金才有较好的选择性。

混合醇(ROH,R = C_7 ~ C_9)也可用于萃取金。如成分为 Au 0.7 g/L、Pt 4.63 g/L、Pd 1.7 g/L及少量 Rh、Ir、Cu、Ni、硫酸 - 盐酸(总酸度约 3 mol/L)的混合料液,用 40% ROH 加煤油三级逆流萃取,金萃取率高于 99%,Pt、Pd 共萃约 3%。载金有机相用 3 mol/L HCl 洗涤后,用草酸溶液或水反萃,反萃液加热还原出海绵金,分别用 HCl、HNO_3 煮沸除杂质,金粉纯度高于 99.95%。

还原金粉的洗涤方式对降低杂质含量有影响,如细化洗涤工艺,用 40 ~ 50℃热去离子水洗去金粉表面的有机相及还原剂;1:1 HCl 搅拌浸煮 1 h,除去 Pb、Sb、Bi 等杂质,滗去酸液;然后用去离子水冲洗至 pH = 6 ~ 7,1:1 $NH_3 \cdot H_2O$ 浸泡 0.5 ~ 1 h,弃去氨液;最后用去离子水冲洗至 pH = 8 ~ 7,就可以充分保证产品质量。

35.3.5　胺氧化物萃取

胺类是 Pt、Pd、Ir 的特效萃取剂,氧化为氧化物后可通过 C ═ O 键、按形成鎓盐离子缔合物机理选择性萃取 $AuCl_4^-$。

(1) 三辛胺氧化物(TONO)。在盐酸溶液中用 0.05 mol/L TONO 加煤油有机相萃取 $AuCl_4^-$,平衡仅需 0.5 min,5 级逆流萃取后萃取率高于 99%。有机相用 4 mol/L HCl 洗涤除杂质后,用 5% 草酸溶液反萃,反萃率达 99%,海绵金纯度高于 99.9%。

（2）酰胺。如二仲辛基乙酰胺（N_{503}），结构式为 $CH_3CON(C_8H_{17}—Sec)_2$，为胺氧化生成的中性萃取剂，对金的萃取选择性好。如对成分为 Au 2.17 g/L、Pt 6.95 g/L、Pd 3.05 g/L 及少量 Rh、Ir、Cu、Ni、Fe 的复杂料液，用 7% N_5O_3 加 10% 异辛醇加煤油有机相，按相比为1:2三级逆流萃取，每级混相 3 min，金萃取率高于 99%，仅少量 Fe 共萃。载金有机相用0.5 mol/L HCl 洗涤后，用 1 mol/L 醋酸钠（NaAc）溶液反萃，反萃率高于 99%。反萃液用草酸煮沸还原出海绵金，纯度达 99.99%，回收率达 99%。

二丁基卡必醇、二异辛基硫醚、仲辛醇、甲基异丁基酮和胺氧化物等萃取剂，都可以从复杂溶液中直接萃取分离而获得纯金。综合考虑各种因素，目前仍认为使用二丁基卡必醇较好，且已在中国铂族金属生产中长期使用。

35.3.6 Minataur 法溶剂萃取

Minataur 法溶剂萃取提金工艺，是从氯化物介质中化学精炼金的溶剂萃取法。在从银、铂族金属和贱金属中选择性萃金方面，其已显示出明显的优势，有可能应用于从各种物料中提取、精炼金。与通常的电解精炼法（Wohlwill 法）相比，可明显减少金在回路中的滞留时间（少于 24 h）和循环数量（约为日产量的一半）。常用萃取剂二丁基卡必醇的主要缺点是，补充溶剂的费用较高（萃取剂的水溶解度较高，约 3 g/L，每个循环中萃取剂损失达 4%）。

35.3.7 乙醚萃取精制高纯金

晶体管、各种集成电路及精密仪表等电子技术需用高纯金。通常是将 99.9% 的金（金粉或阴极金）用王水溶解或电解造液的办法制备出较纯的氯金酸溶液，经乙醚萃取、反萃、二氧化硫还原，得品位高于 99.999% 的高纯金。

（1）萃金机理。乙醚（$C_2H_5OC_2H_5$）为无色、透明、易挥发液体，沸点为 34.6℃，蒸汽与空气混合极易爆炸，属一级易燃体，密度为 0.715 g/cm^3。乙醚萃金是基于在高浓度盐酸溶液中能与酸形成鎓离子（以 R 代表 C_2H_5），然后与$[AuCl_4]^-$生成鎓盐：

$$[R—\overset{\overset{H}{|}}{O}—R]^+ + [AuCl_4]^- \rightleftharpoons [R—\overset{\overset{H}{|}}{O}—R]AuCl_4$$

此鎓盐可溶于过量的乙醚中，从而转入有机相与水相中的杂质元素分离。鎓盐只能存在于浓酸溶液中，遇水后鎓盐即分解，乙醚被取代出来，Au^{3+}便又转入水相。

$$[R—\overset{\overset{H}{|}}{O}—R]^+ + [AuCl_4]^- \xrightarrow{H\ddot{O}H} R—O—R + [H—\overset{\overset{H}{|}}{O}—H]^+AuCl_4^-$$

在盐酸溶液中，乙醚萃取多种金属氯化物的效率见表 35-4 及图 35-6。

表 35-4 6 mol/L HCl 中乙醚对各种金属的萃取率

金属离子	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Al^{3+}	Ca^{2+}	Ti^{+}	Pb^{2+}	Bi^{2+}
萃取率/%	0	95	0.2	0	97	0	0	0
金属离子	Sn^{2+}	Sn^{4+}	Sb^{5+}	Sb^{3+}	As^{5+}	As^{3+}	Se	Te
萃取率/%	15～30	17	81	66	2～4	68	微	34

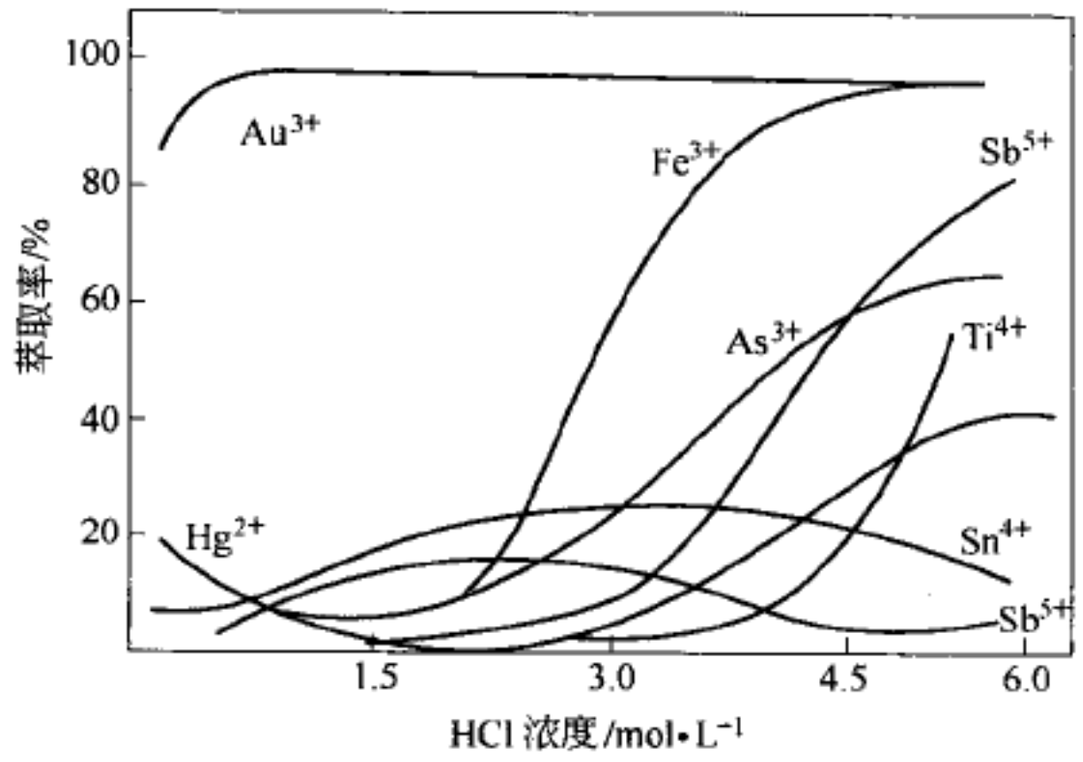


图 35-6 不同金属在不同酸度下被乙醚萃取的萃取率

(2) 高纯金的制取。99.9% 的金(海绵金或工业电解金)用王水溶解法或隔膜电解造液法制备待萃液。萃取条件为:相比 1:1,室温,搅拌 10 ~ 15 min,澄清 10 ~ 15 min。将有机相注入蒸馏器内,加入 1/2 体积的去离子水,用恒温水浴的热水(开始时 50 ~ 60℃,最终时 70 ~ 80℃)通过蒸馏器,同时进行乙醚的蒸馏与金的反萃。蒸馏出的乙醚经冷凝后返回使用。反萃液中金质量浓度约为 150 g/L。调酸至 HCl 浓度为 1.5 mol/L,进行二次萃取与反萃,条件与一次同。二次反萃液调酸至 HCl 浓度为 3 mol/L 时,含金 80 ~ 100g/L,用二氧化硫还原:

$$2HAuCl_4 + 3SO_2 + 3H_2O \xlongequal{} 2Au\downarrow + 3SO_3 + 8HCl$$

为保证金粉质量,二氧化硫气体还原前需洗涤净化。SO_2 属于有毒气体,还原操作应在通风橱内进行,还原尾气以 NaOH 溶液吸收,以防污染。还原所得海绵金经硝酸煮沸 30 ~ 40 min、去离子水洗至中性、烘干、包装,即为产品,纯度高于 99.999%,总回收率高于 98%。

35.4 钯的萃取

萃取钯的萃取剂很多,工业上通常是用含硫(硫醚及其氧化物)和羟肟两类萃取剂从不含金的贵、贱金属溶液中萃取分离钯。

35.4.1 含硫萃取剂

含硫萃取剂主要是用各种不同碳链长度和结构的二烃基硫醚及其氧化物(亚砜)。硫醚通常由相应的醇合成,控制不好时会产生并夹带硫醇 R_2SH,它不仅臭且降低萃取选择性,反萃时还会引起钯沉淀。亚砜是硫醚氧化产生的一种中性含硫萃取剂,不含硫醇、无臭、无毒、无腐蚀性。

35.4.1.1 硫醚结构及其特性

硫醚是具有 S^{2-} 键的有机硫化物,可从大量贱金属及其他铂族金属的混合溶液中,通过稳定的 Pd—S 键形成 $PdCl_2 \cdot (R'—S—R)_{2(O)}$ 萃合物,高选择性的萃取分离 $PdCl_4^{2-}$:

$$PdCl_4^{2-} + 2(R'—S—R)_{(O)} \xlongequal{} PdCl_2 \cdot (R'—S—R)_{2(O)} + 2Cl^-$$

通常使用含 $C_4 \sim C_8$ 的工业烃基硫醚,如二正己基硫醚 $(C_6H_{13})_2S$(DNHS)、二正辛基硫醚 $(C_6H_{17})_2S$(DOS)、二异戊基硫醚 $i-(C_5H_{11})_2S$(S_{201})、二异辛基硫醚 $i-(C_8H_{17})_2S$(S_{219})及甲基庚基硫醚、癸基叔丁基硫醚、辛基叔丁基硫醚等,主要特点为:

（1）由硫醚结构对萃钯性能的影响（见图 35-7），可看到不同结构硫醚萃取钯的规律性。各种硫醚萃取钯时，由于酸度的影响都有一个萃取最低点，硫醚对钯萃取能力的次序与萃取平衡速度的次序一致。

$C_4 \sim C_8$ 烃基为正结构的对称硫醚，烃基的碳链越长，抗氧化能力越弱，有效萃取钯的酸度范围越窄，以二正已基硫醚较好。由于烃基为正结构的硫醚容易氧化为亚砜，而亚砜是 Pt^{4+}、Ir^{4+} 的有效萃取剂，较高酸度下还可萃取 Fe^{3+}，当硫醚氧化成亚砜时就降低了对钯萃取分离的选择性，故不适于从含有氧化剂的盐酸和硝酸溶液中萃取分离钯。异结构烷基硫醚，其抗氧化能力较正结构强，性能好，溶液的酸度和成分对钯萃取的影响较小。不同碳链结构对钯的萃取动力学和选择性也有差别，如二异辛基硫醚可从较强的硝酸溶液甚至王水介质中萃取钯，氧化速度相当慢；而二正辛基硫醚在浓度大于 3 mol/L 的硝酸介质中萃取时，氧化率很快就达 30% 左右，烷基 α^- 位置带有叔碳原子的硫醚对钯的选择性较优。

（2）硫醚结构对钯萃取动力学的影响。水溶液中 Pd^{2+} 主要以 $PdCl_4^{2-}$ 的形式存在，其形成常数为 $\beta_3 = 10^{14.2}$、$\beta_4 = 10^{11.5}$，较为稳定。但是根据 Pd^{2+} 的配位数以及从硫醚形成萃合物后的电中性考虑，钯应以 $PdCl_2$ 的形式被萃取。因此，影响 $PdCl_2$ 及其萃合物形成的因素，也影响到二烃基硫醚萃取钯的动力学。由不同结构二烃基硫醚萃取钯的平衡速度曲线（见图 35-8）可见，相对分子质量相对较低的硫醚，萃取速度较快；直链烷烃硫醚又比侧链烷烃硫醚萃取速度快，含有苯基的硫醚（除 PIAS 外）萃钯速度较慢。同一种硫醚（见图 35-9）随着硫醚浓度的增大，萃取平衡向有利于萃合物形成的方向移动，速度加快。水相盐酸浓度

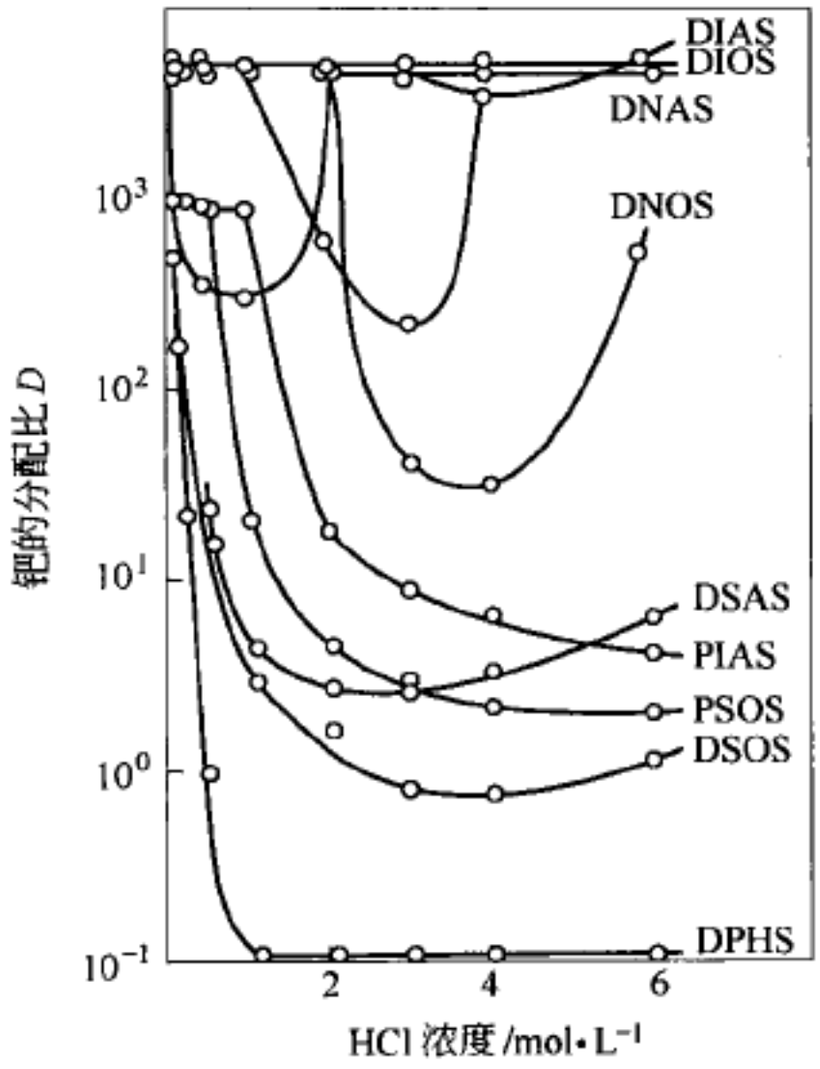


图 35-7 二烃基硫醚结构对钯萃取性能的影响

DIAS—二异戊基硫醚；DNAS—二正戊基硫醚；DSAS—二仲戊基硫醚；DIOS—二异辛基硫醚；DNOS—二正辛基硫醚；DSOS—二仲辛基硫醚；PIAS—苯基异戊基硫醚；PSOS—苯基仲辛基硫醚；DPHS—二苯基硫醚

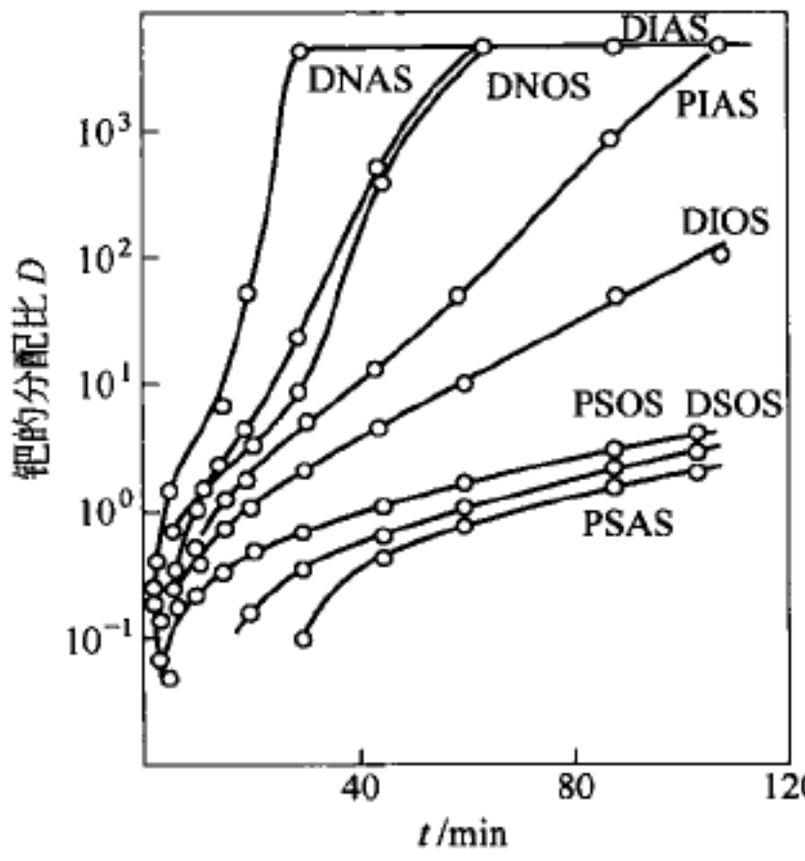


图 35-8 不同结构二烃基硫醚的萃钯平衡速度曲线

DIAS—二异戊基硫醚；DNAS—二正戊基硫醚；DIOS—二异辛基硫醚；DNOS—二正辛基硫醚；DSOS—二仲辛基硫醚；PIAS—苯基异戊基硫醚；PSOS—苯基仲辛基硫醚；PSAS—苯基仲戊基硫醚

增加(见图 35-10),不利于 $PdCl_2$ 形成,萃取速度减慢;但 DIOS 在高酸度下(6 mol/L HCl)萃取速度加快。由于高酸度下硫醚氧化速度加快,因此,萃取应在低酸度下进行。

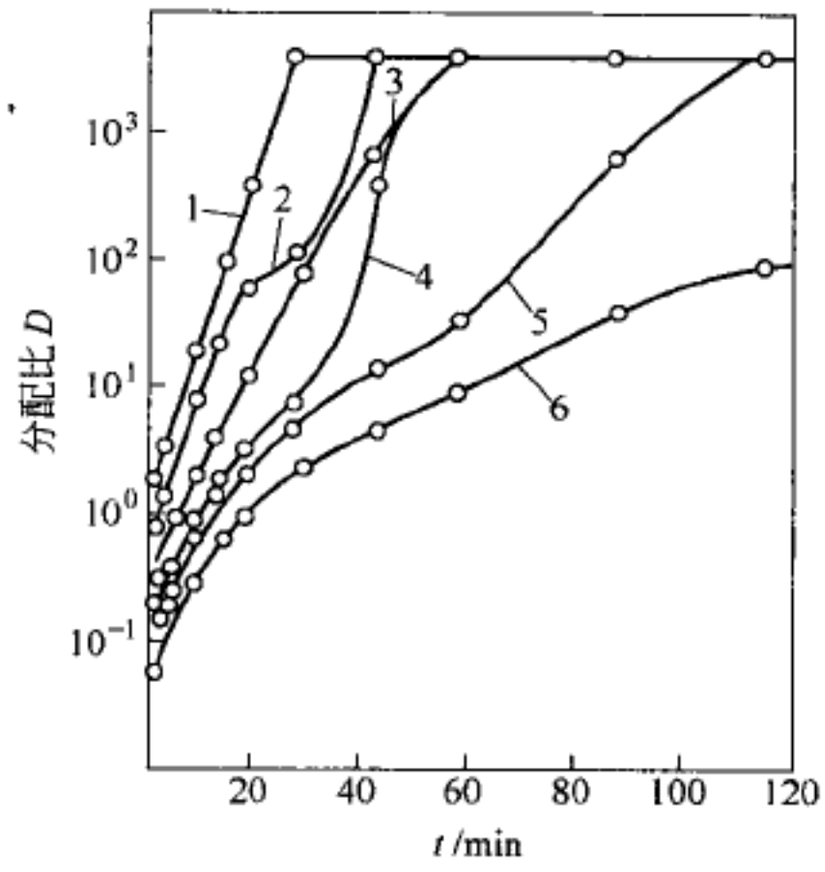


图 35-9　硫醚浓度对钯萃取平衡速度的影响

1—DIAS,1.0 mol/L;2—DIAS,0.5 mol/L;
3—DIOS,0.2 mol/L;4—DIAS,1.0 mol/L;
5—DIOS,0.5 mol/L;6—DIOS,0.2 mol/L

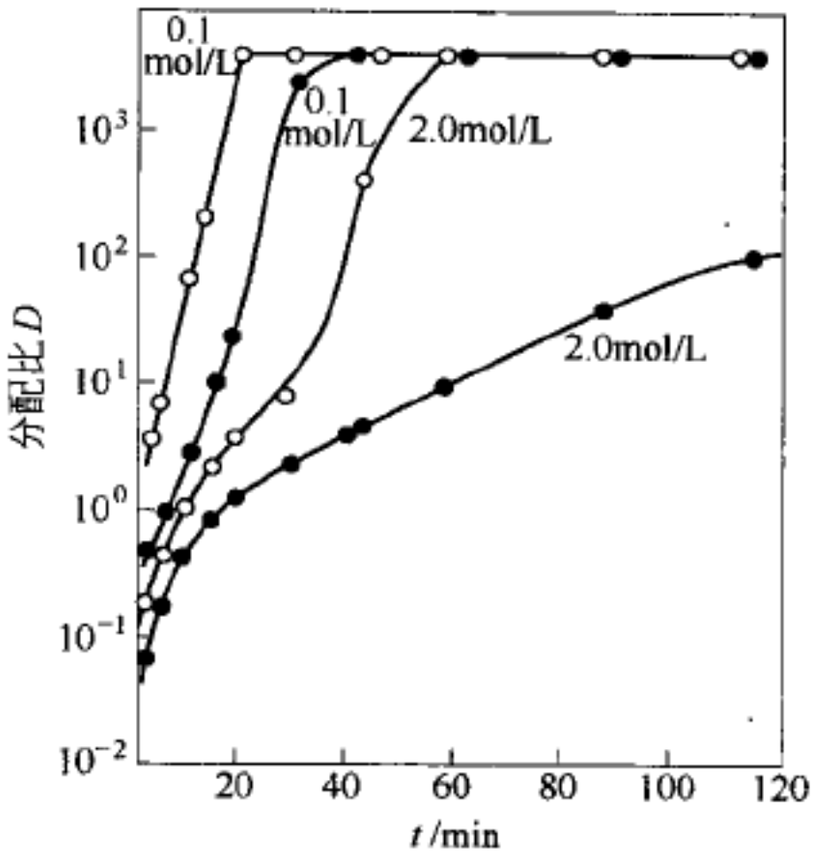


图 35-10　盐酸浓度对钯萃取平衡速度的影响

○—DIAS;●—DIOS

烷基不对称硫醚萃取金、钯的速度有很大差别,如癸基、叔丁基硫醚萃钯平衡时间较长,控制硫醚浓度可实现在萃金过程中不萃钯,使金和铂族金属分离。当加大萃取剂浓度时,又可萃取钯,使它与其他铂族金属分离。

(3) 萃取钯选择性。几种萃取能力较强的硫醚,如 DIAS、DNAS、DIOS、DNOS,在 0.1 ~ 8.0 mol/L HCl 条件下,对于浓度为 0.005 mol/L 的 Pt^{4+},分配比均在 5×10^{-3} 以下,这也证明了硫醚不与 Pt^{4+} 配位。由表 35-5 可看出,2.0 mol/L HCl 条件下,金、钯与铂的分离因数均在 10^4 以上。但硫醚可萃取 Pt^{2+} 并生成不能反萃的 $PtCl_2\cdot R_2S$ 萃合物,因此应避免 Pt^{2+} 的存在。

表 35-5　二烃基硫醚对金、钯与铂的分离

二烃基硫醚简称	分配比			分离因数	
	Au	Pd	Pt	$\beta_{Au/Pt}$	$\beta_{Pd/Pt}$
DIAS	131.8	1×10^3	$<5\times10^{-3}$	2.6×10^4	2.0×10^5
DIOS	131.8	1×10^3	$<5\times10^{-3}$	2.6×10^4	2.0×10^5
DANS	128.4	1×10^3	$<5\times10^{-3}$	2.6×10^4	2.0×10^5
DNOS	137.2	1×10^3	$<5\times10^{-3}$	2.7×10^4	2.0×10^5

(4) 萃钯机理。硫醚可通过硫原子直接与钯配位,生成稳定的中性配合物,反应为:

$$PdCl_4^{2-} + 2R_2S_{(O)} \rightleftharpoons PdCl_2\cdot 2R_2S_{(O)} + 2Cl^-$$

其他铂族金属和贱金属离子在一般条件下都不与硫醚中的硫配位,从而不被萃取。

(5) 钯萃取分离时应注意以下问题:

1) 料液中含硒时,萃取过程中可与钯生成硒化钯沉淀,相界面间有乳化膜生成;反

萃、再生时，不仅分相较慢，且再生有机相往往需要过滤后才能使用。因此，最好先脱除硒；或在萃取前加氧化剂，使硒氧化成 +4 价或 +6 价，并用抗氧化能力较强的硫醚作萃取剂。

2）已发现 Cu^{+}、Cr^{3+} 等离子对硫醚萃取 Pt^{2+}、Pt^{4+}、Rh^{3+} 有催化作用，故也应在萃取前除去，以免使钯难以和这些铂族金属分离。

3）硫醚也是金的特效萃取剂之一，且萃取速率更快。因此，金、钯混合溶液的处理可考虑采用以下方法：萃钯前先分离金；或用硫醚共萃金、钯，再在反萃液中分离；或利用动力学速度差异（加入抑萃剂或协萃剂），先萃金、再萃钯。实践证明，最好是先分离金。一些硫醚萃钯的动力学速度较慢，需加入动力学协萃剂加快萃取速度才能实现连续操作。

4）二正辛基硫醚或二正己基硫醚萃取时，因产品中含有少量硫醇杂质，萃取过程会产生乳化现象，难以彻底分相。可用一定浓度的氯化铜溶液处理有机相，有机相中的硫醇可反应生成 RSSR 被除去，即发生反应：$2RSH + 2Cu^{2+} \longrightarrow RSSR + 2Cu^{+}$。此法不会使硫醚氧化成亚砜。有机相处理后，萃取过程中乳化现象消失，臭味大大减小。

35.4.1.2 硫醚萃钯实例

A 二正辛基硫醚（DNOS）

用脂肪烃作稀释剂（脂肪烃含直链烷烃 80%、环烷烃 20%，密度为 0.82 g/cm^3、沸点为 208.1℃、闪点为 78.4℃），有机相中 DNOS 的体积分数一般为 25%。萃钯的最高理论负荷为 40 g/L，实际应用按约 30 g/L 控制，每升萃残液中钯质量约为千分之几克。载钯有机相用 HCl 溶液洗涤除杂后，用氨水反萃。由于萃取需要数小时才能达到平衡，因而只能在带机械搅拌的容器中分批、间断操作。

萃取试验结果表明：

（1）HCl 浓度为 1 ~ 4 mol/L 时，钯分配系数下降（见图 35-11）。适宜 HCl 酸度为 0.1 mol/L，混相 5 min 即可定量萃取 Pd^{2+}，萃取率高于 99.99%。

（2）金在 0.1 ~ 4 mol/L HCl 范围内，萃取率高于 99%，因此，萃钯前应先分离金；而对铜、镍、铁、铑、铱等杂质都不萃取（见图 35-12）。

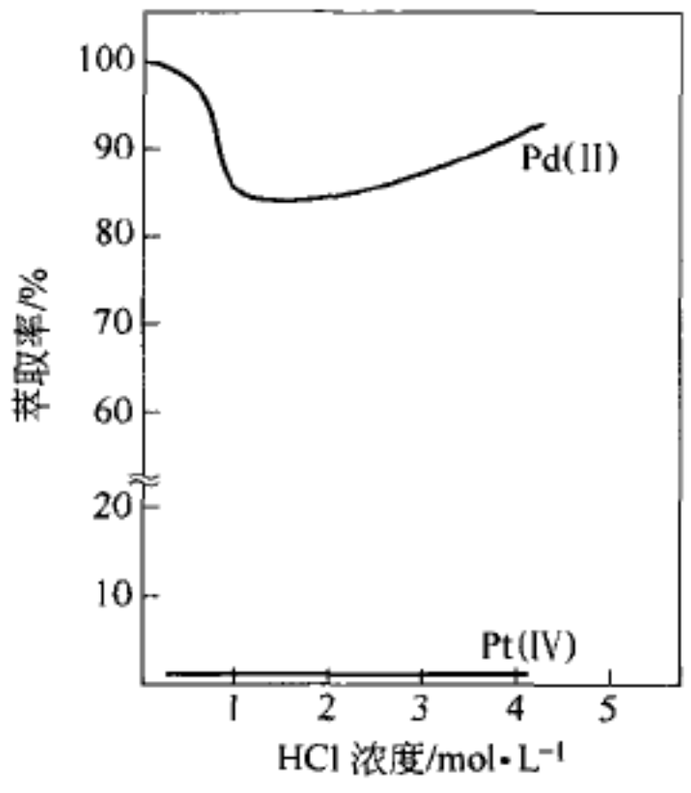


图 35-11 酸度对二正辛基硫醚萃取 Pd^{2+} 的影响
（DNOS 1 mol/L，稀释剂为二甲苯）

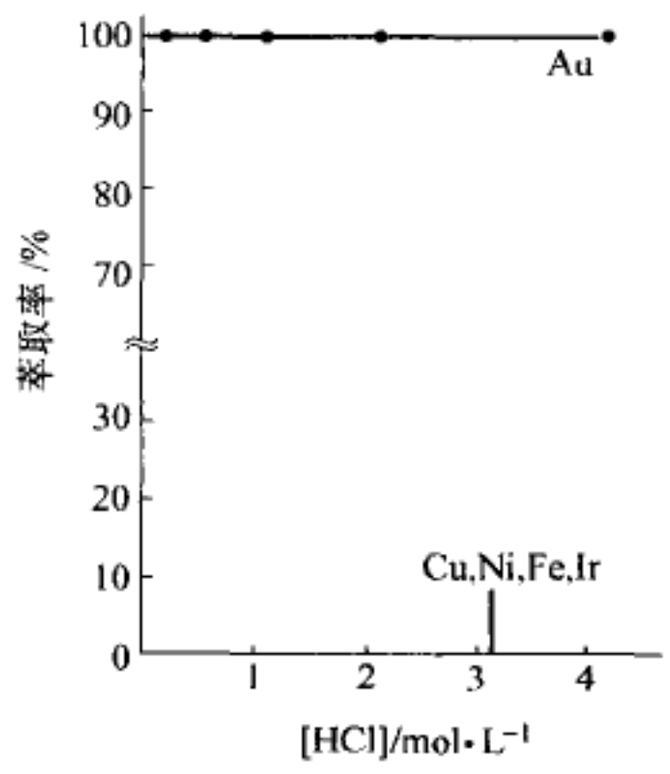


图 35-12 杂质对二正辛基硫醚萃取 Pd^{2+} 的影响
（DNOS 1 mol/L，稀释剂为二甲苯）

（3）含 Pd 1.92 g/L、Pt 2～4 g/L 水相，用 0.5 mol/L DOS－二甲苯及 1.0 mol/L DOS－二甲苯，1 级萃取，钯萃取率分别为 99.69% 及 99.99%。水相含 Pd 7.68 g/L、Pt 2～4 g/L，用 0.5 mol/L DOS－二甲苯，3 级萃取，钯萃取率高于 99.99%。负载有机相中的钯可被 3 mol/L $NH_3 \cdot H_2O$ 反萃，反萃率达 96.0%。反萃液可直接衔接钯精炼，钯直收率约 99%。反萃后的有机相用水洗至中性，用 0.1 mol/L HC1 溶液平衡即得到再生，经 10 次反复使用，钯萃取率仍大于 99%。

国际镍公司阿克统精炼厂已将此工艺用于工业生产，用 DNOS(25%)－脂肪烃萃取，每升萃余液含钯可降至千分之几克。负载有机相用盐酸洗涤、用氨水反萃。有机相萃钯理论饱和容量为 40 g/L，实际操作容量为 32 g/L。DOS 萃取钯的动力学速度慢，只能间隙、分批操作，这是其主要缺点。

B　二异戊基硫醚(S_{201})

10 种二烷基硫醚对金、钯、铂萃取性能的对比，说明萃钯以 S_{201} 为最好，其在 0.1～6 mol/L HCl溶液中均可高效萃取，且反萃较易、化学稳定性好。实用性研究的结果可归纳为：

（1）介质和酸度的影响。盐酸介质水相成分为：Pt 2.24 g/L、Pd 1.03 g/L、Rh 0.485 g/L、Ir 0.20 g/L、Cu 53.6 g/L、Ni 53.85 g/L、Fe 11.13 g/L；萃取条件为：有机相 S_{201}(30%)－磺化煤油，相比为 1，1 级，混相 5 min，室温。酸度为 0.1～7 mol/L 时对萃钯无影响，萃取率均为 99.83%；酸度为 0.1 mol/L 时，Pt、Rh、Ir、Cu、Fe、Ni 完全不被萃取；酸度大于3 mol/L时，Fe 可少量萃取。若有机相 S_{201} 质量分数为 60%(稀释剂为二乙基苯)，水相成分为 Pt 2.32 g/L、Pd 1.91 g/L，萃取条件为相比为 1、1 级、酸度 0.5～7 mol/L，则钯萃取率约 99.99%，铂平均萃取率为 0.22%，钯、铂可在很宽的酸度范围内分离。图 35-13 所示为 S_{201} 萃取 Pd、Pt、Rh、Ir、Cu、Fe、Ni 等时 lgD 与 HCl 浓度变化的关系，说明其对钯的选择性好。酸度小于 3 mol/L 时，分离系数大于 1×10^3。在硫酸介质中，钯主要以硫酸钯形式存在。在萃取条件为 S_{201}(30%)－磺化煤油作有机相、相比为 1、3 级、混相 5 min、处理原液钯质量浓度为 1.35 g/L 时，若酸度为 1 mol/L 和 7 mol/L，则钯萃取率高于 99.9%；若酸度为 3～5 mol/L，钯萃取率为 99.55%～99.7%；若酸度为 1～7 mol/L，则 Pt、Rh、Ir、Cu、Fe、Ni 等均不被萃取。

（2）钯的萃取速度相当快，若原液酸度为 1 mol/L，则相接触时间不到 90 s，钯萃取率达 99.99%(见图 35-14)，分配系数为 6785。说明实际工业生产中，萃取可在混合澄清槽中连续运行。

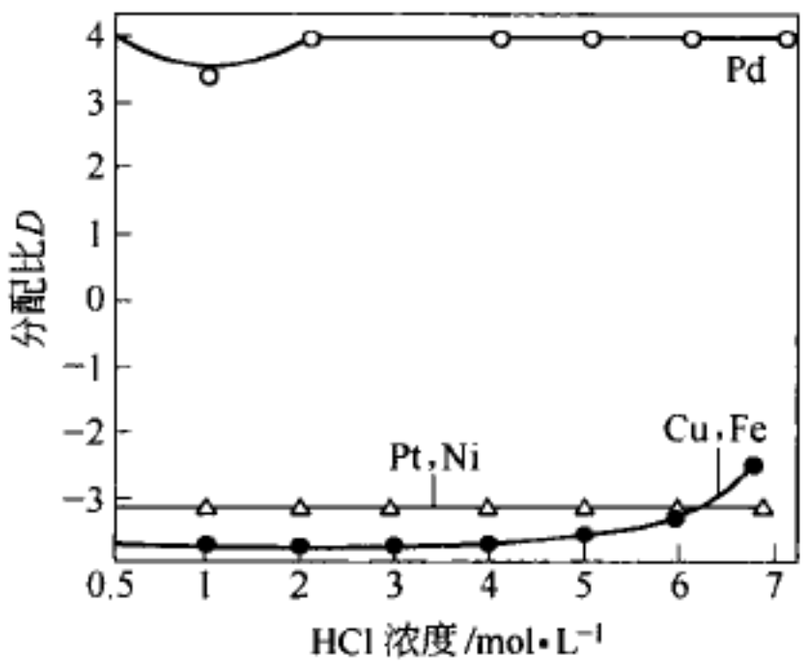


图 35-13　盐酸浓度对 S_{201} 萃取金属的影响

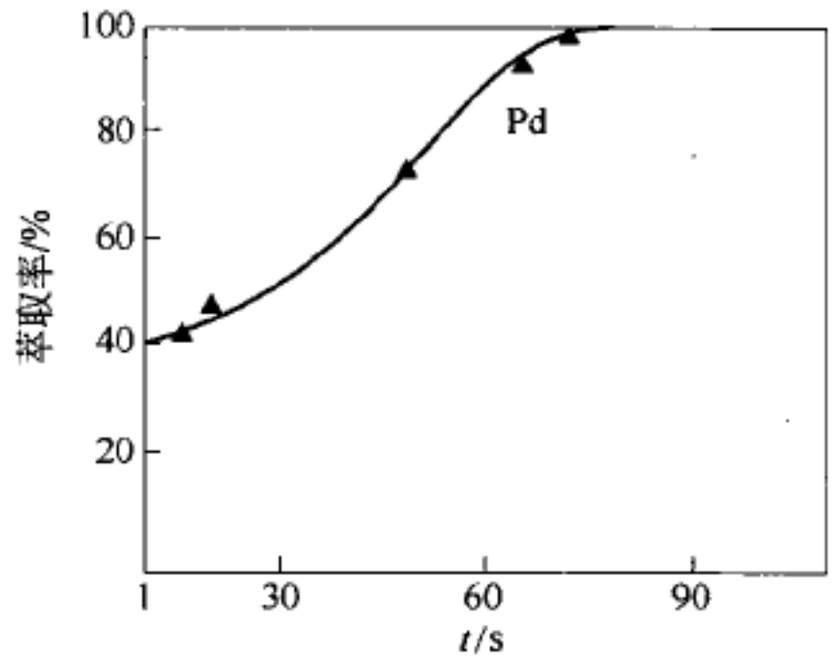


图 35-14　S_{201} 萃取钯的速度与萃取率的关系

(3) 硫醚萃钯时,因为硫原子直接与钯配位,而其他铂族金属和常见的 Cu、Fe、Ni 等贱金属不能直接与硫醚配位而较难萃取,从而可以使 Pd 和它们较好地分离。S_{201}对钯具有较优良的选择性,除上述原因外,还与它分子中的烷基具有叔碳原子和支链与活性基(—S—)距离相邻 3 个碳原子有关。

(4) 相比为 1、混相 5 min、1 级萃取,若 S_{201}质量分数从 10% 增至 40%(其余为稀释剂和改质剂),钯萃取率从 99.86% 增至 99.97%。稀释剂大多数使用磺化煤油,但不同地区所产的煤油因所含芳香烃数量不同,对钯的萃取容量有较大影响。实践证实,在有机相中添加少量的芳香烃可提高钯萃取容量,并有利于分相。

(5) 用 30% S_{201}萃取时,钯质量浓度从 5.8 g/L 增至 37.5 g/L;萃取率变化很小,仅从 99.91% 增加至 99.94%。通常料液钯浓度为 2 ~ 20 g/L,10℃ 左右时不会析出萃合物。萃取、反萃的分相时间均小于 5 min,且界面清晰。当水相钯质量浓度为 8.33 g/L、酸度为 1.65 mol/L时,在室温、3 级萃取、相比为 1、萃取 5 min 条件下,几种组成的有机相均能定量萃钯,各级萃余液的钯含量及钯萃取率见表 35-6。

表 35-6 稀释剂对萃取钯的影响

有机相组成	萃余液含钯/g·L^{-1}			钯萃取率/%		
	1	2	3	1	2	3
S_{201}(40%) - 正十二烷	0.054	<0.0003	<0.0005	99.35	99.99	99.99
S_{201}(40%)ROH(20%) - 正十二烷	0.22	0.0022	<0.0005	97.36	99.97	99.99
S_{201}(40%) - 芳香烃	0.10	0.0039	<0.0005	98.80	99.95	99.99
S_{201}(30%) - 芳香烃(10%) - 煤油	0.031	0.0008	<0.0005	99.63	99.99	99.99
S_{201}(30%) - 芳香烃(10%) - 正十二烷	0.031	0.0008	<0.0005	99.63	99.99	99.99

(6) 考查了硫脲、二甲胺、硫氰酸钠等对钯的反萃效果。其中,二甲胺、硫氰酸钠反萃时,界面上有大量泡沫影响正常分相;硫脲反萃分相快、界面清晰,但所需反萃级数多,反萃液中 Pd、Pt 互含比高,不易直接衔接钯的精炼。料液中 Pd、Pt 价态是影响反萃分相、反萃液质量的关键因素。料液性质调整适当时,使用较低浓度的氨水和适量的盐析剂就可顺利反萃钯,分相快,界面清晰,反萃液质量高,易于衔接精炼工序,精炼获得纯度为 99.95% ~ 99.995% 的海绵钯;若料液性质调整不当,即使用浓 $NH_3 \cdot H_2O$ 也难实现钯的正常反萃。

早在 1980 ~ 1986 年,昆明贵金属研究所和上海有机化学研究所就合作,对改进的二异戊基硫醚(S_{201})从二丁基卡必醇(DBC)萃金余液中萃取分离钯,进行了大量研究并通过鉴定。但由于存在一些问题,如未除去硫醇杂质,味道较大,操作人员难以接受;未控制好料液中钯、铂的价态和状态,致使有少量的 Pt^{2+} 被共萃等,当时未能用于工业生产。

1991 年,昆明贵金属研究所在承担国家“八五”攻关课题时对该工艺进行了改进,半工业试验的原则工艺流程见图 35-15。

水相中,料液酸度为 1.94 ~ 2.96 mol/L,ρ(Pd) = 1.9 ~ 3 g/L(平均为 2.34 g/L)、ρ(Pt) = 3 ~ 5.5 g/L(平均为 4.3 g/L),m_{Pt}/m_{Pd} = 1.84,共处理 8 批(2872L)。萃取条件为:30% S_{201}有机相,4 级萃取。萃钯余液含 Pd 0.001 ~ 0.009 g/L(平均为 0.006 g/L),体积未膨胀。经抽查,4 级的 Pd 萃取率依次为 71.31%、94.26%、96.48%、99.65%。载钯有机相用稀 HCl 洗涤,洗液中 ρ(Pd) < 0.0005 g/L(损失约 0.01%);用稀 $NH_3 \cdot H_2O$ 反萃,反萃率约 100%,界

面清晰,分相迅速。反萃后,有机相经稀 NaCl 液洗涤、稀 HCl 液平衡,再生液、平衡液的平均钯含量分别为 0.051 g/L(0.61%)、0.0023 g/L(0.04%);再生有机相 Pd 含量为 0.0011 g/L(0.004%),返回使用 12 次,性能不变,未补加新萃取剂。钯反萃液经过滤,用 HCl 直接酸化,获得的粗钯铵盐(沉淀率为 96.49% ~98.24%,平均为 98%)转精炼工序按常规方法提纯,全部达国标 1 号钯(Pd 99.99%)标准,直收率为 93%。沉钯母液中的 Pt、Rh、Ir 及少量 Pd,可在置换、溶解后闭路回收。萃取、提纯过程合计,钯的总收率为 97.75%。2000 年,该工艺在金川冶炼厂投产,经 3 ~6 月的试生产,已全部达到或高于半工业试验的各项技术指标。

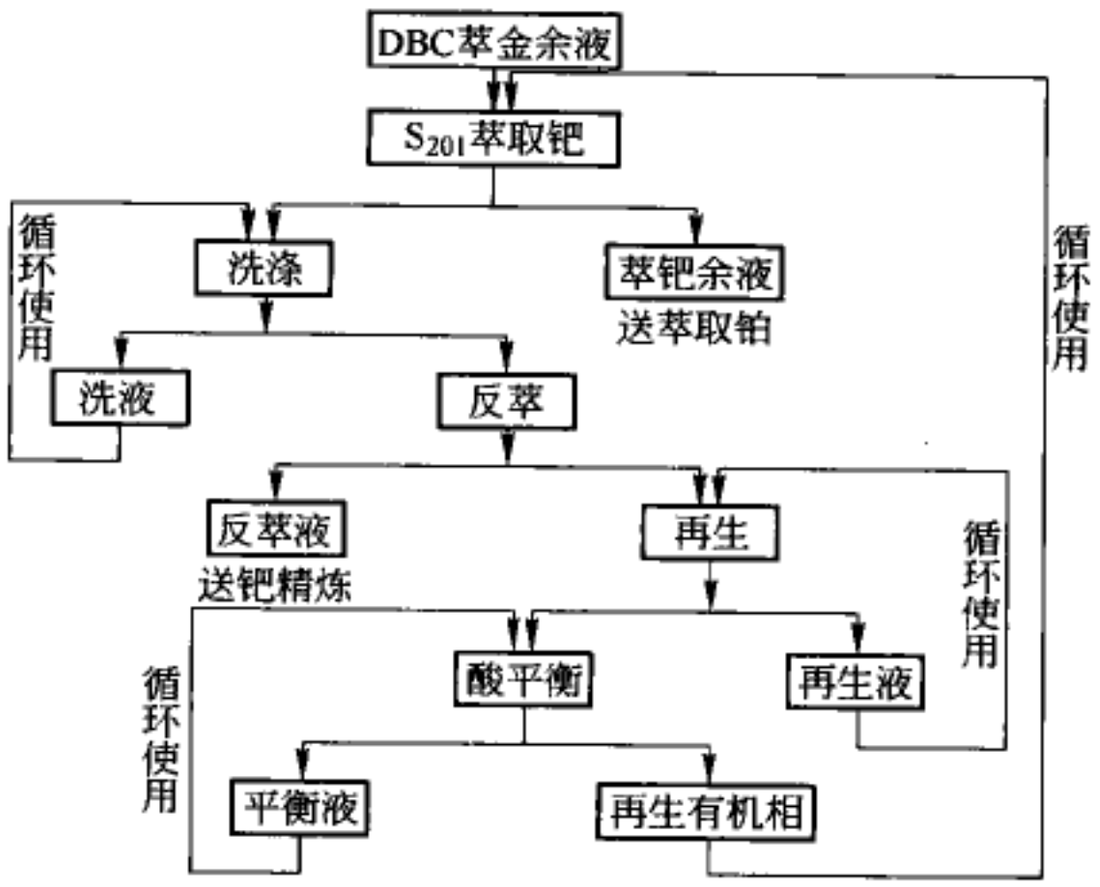


图 35-15 S_{201}萃取分离钯的半工业试验原则工艺流程

C 二正庚基硫醚(DNHS)

南非国立冶金研究所(NIM)用二正庚基硫醚(DNHS)萃钯。DNHS(50%) - Solvesso150 在任何酸度下皆可萃取,饱和容量为 80 g/L,操作容量可达理论量的 95%;但萃取速度慢,需 1 ~3 h 达平衡,只能间歇操作。1 mol/L HCl 中 Pd 分配系数可达 10^5,此时,Pt^{4+} 接触 5d 都不萃取,Pt^{2+} 经 2d 萃取 1%,其他铂族金属皆不萃取;贱金属中 Cu^+ 可共萃形成 Cu(R—S—R)Cl配合物,但稳定性差,可用酸洗去。Pd 用氨水反萃,2 min 达平衡,1 级反萃平衡常数小于 10^{-2}。

料液成分为:Pd 10 g/L、Pt 50 g/L、Rh 2 g/L、Ir 1 g/L、Ru 5 g/L、Ag 250 g/L,Cu、Fe、Al、Ni 合计 10 g/L,HCl 浓度为 1 mol/L。DNHS(50%) - Solvesso150 间歇萃钯,萃余液含 Pd 0.001 ~0.005 g/L,Pd 萃取率为 98%,纯度为 99.96% ~99.99%。DNHS 经 25 次循环使用,未见异常。

D 二异辛基硫醚(S_{219})

S_{219} - 煤油萃钯时,酸度的影响及萃取动力学见图 35-16 和图 35-17。

料液成分为:Au 0.0046 g/L、Pd 2.25 g/L、Pt 4.13 g/L、Rh 0.186 g/L、Ir 0.24 g/L、Cu 2.90 g/L、Ni 3.15 g/L、Fe 0.97 g/L。用 S_{201}(0.2 mol/L) - I 号(0.001 mol/L) - 协萃剂 - 正十二烷,3 级逆流萃取,O/A = 1:2,平衡 10 min。萃余液平均含 Pd 0.007 g/L,Pd 萃取率高于 99.5%(平均 99.69%);有机相用 0.2 mol/L 柠檬酸或 0.1 mol/L HCl 洗涤,每升洗液含 Pd

万分之几克含 Pt(及夹带的贱金属)百分之几克,需回收;以 1 mol/L 氨水 - 盐析剂反萃,反萃液中 Pd 浓度提高 4 倍,每升贵、贱金属杂质质量浓度皆低于千分之几克;钯反萃液用酸 - 配合法精制 1 次,经水合肼还原,钯纯度高于 99.99%。

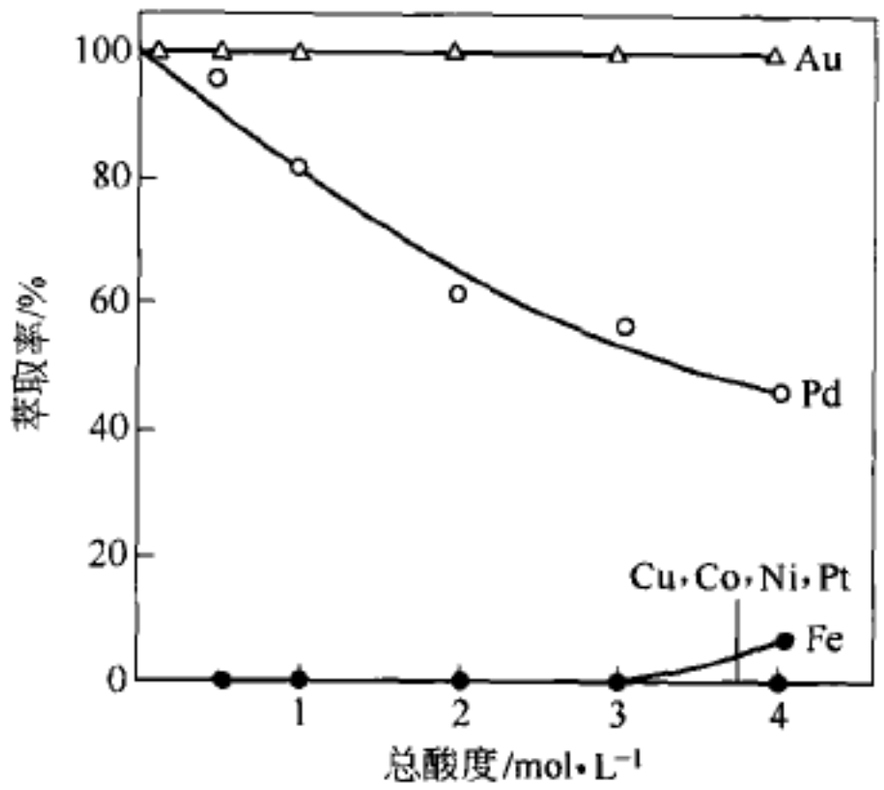


图 35-16 酸度(硝酸 + 盐酸)对 S_{219} 萃取钯的影响

(各种金属料液的原始浓度分别为:Au 10 g/L,Pd 1 g/L,Pt 0.7 g/L,Ni 2.2 g/L,Fe 1 g/L,Co 0.66 g/L,Cu 0.58 g/L)

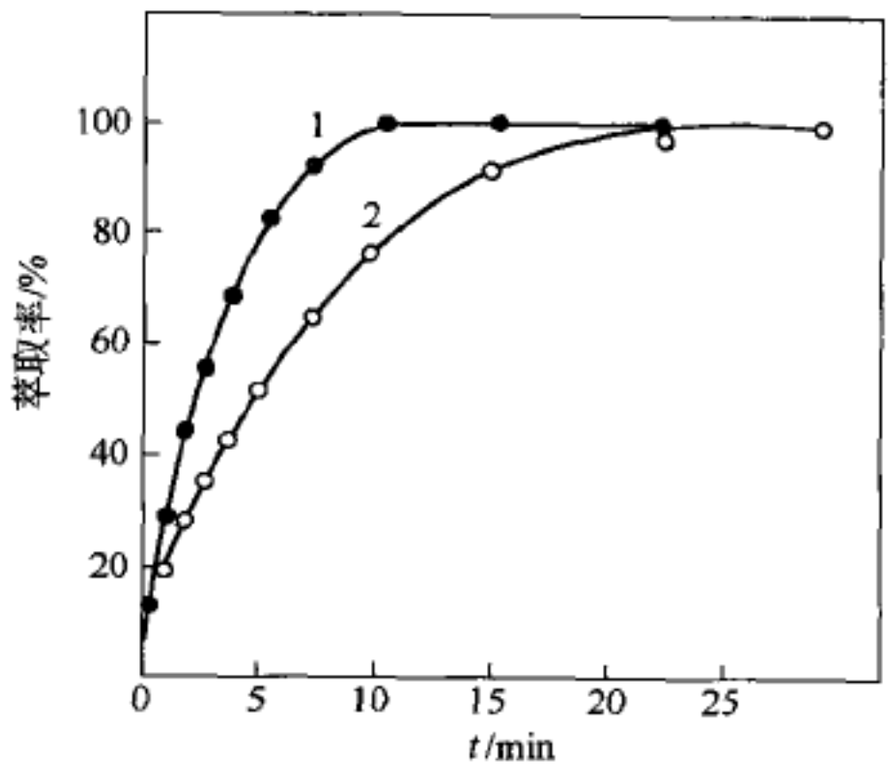


图 35-17 二异辛基硫醚萃取分离钯的动力学

1—50% S_{219} - 煤油;2—30% S_{219} - 煤油

E 石油硫醚(PS)

石油硫醚是石油分馏的副产品,沸点为 190 ~ 370℃,成分复杂,含硫醇较多,臭味大,水溶性较高,对 Pd 的萃取效率与其中的硫醚含硫量成正比。通常,含硫 6% ~ 15%,Pd 萃取率为 95% ~ 96%,仅适用于 HCl 介质,萃取性能与合成的二烃基硫醚相似。

35.4.1.3 亚砜的结构和特性

亚砜是硫醚的氧化产物,继续氧化得到砜,对贵金属的萃取能力则依次下降,硫醚最强,亚砜次之,砜无萃取能力,即 $R_2S > R_2S{=}O > R_2S{-}O_2$。这是由于随 $\upsilon_{S=O}$ 依次增大,则偶极矩增大、氧原子数目增加、硫原子的负电荷密度降低、给电子能力相应降低、配位能力减弱所致。R 可为烷基或苯基,若 2 个 R 相同则为对称亚砜,不同则为不对称亚砜,还有环状亚砜等。

A 亚砜的结构及萃取性能

亚砜来源广,价廉,毒性小,性能稳定,抗氧化能力比硫醚强,萃取速度快,容量高,无臭味。可分为合成亚砜(由二烃基硫醚氧化而得)和石油亚砜(由石油硫醚氧化而得)两类。各种亚砜对钯的萃取曲线见图 35-18(萃取剂浓度为 0.2 mol/L,稀释剂为 1,1,2 - 三氯乙烷)。

对称亚砜中,其相对分子质量太小者在水中的

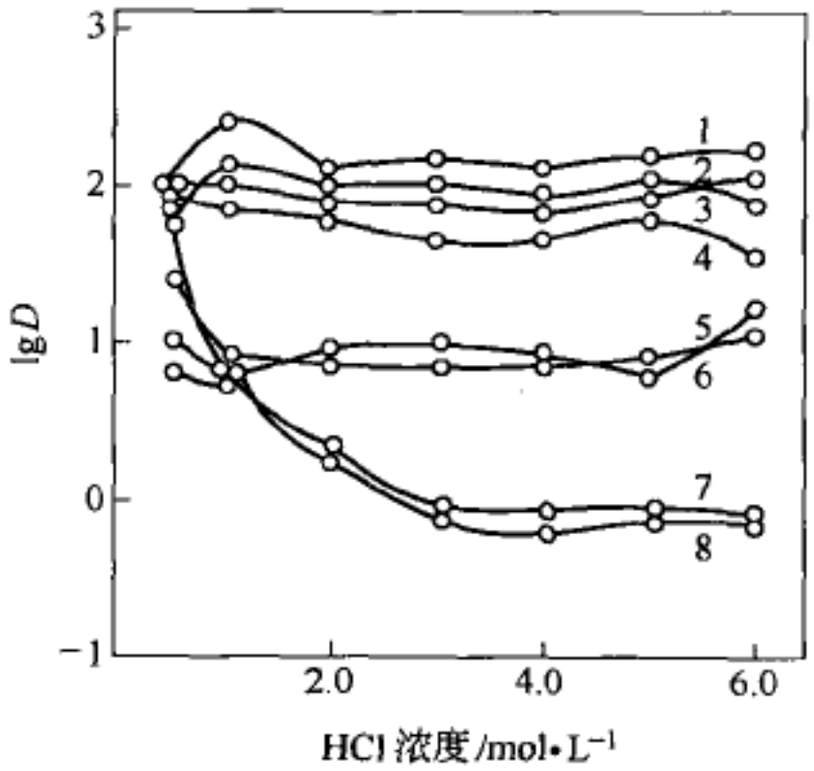


图 35-18 亚砜对钯的萃取曲线

1—二正辛基亚砜(DOSO);
2—二(β - 乙基己基)亚砜(DIOSO);
3—二正戊基亚砜(DNASO)
4—二异戊基亚砜(DLASO);
5—二仲辛基亚砜(DSOSO);
6—二仲戊基亚砜(DSASO);
7—二对甲苯辛基亚砜(DISO);
8—二苯基亚砜(DPSO)

溶解度可观，过大则难溶于有机溶剂，因此，萃取剂仅能在正己基和正癸基的范围内选择。不对称结构可扩大其在有机相的溶解范围。亚砜分子结构中的 R 由环烷基向烷基、芳基过渡时，萃取能力逐渐下降。因此，其萃取能力次序为：脂肪族直链烷基亚砜、β - 碳上有支链的烷基亚砜 > α - 碳上有支链的烷基亚砜 > 芳基亚砜。脂肪族 α - 碳上有支链的烷基亚砜，其配位能力明显低于直链烷基亚砜和 β - 碳上有支链的烷基亚砜。不同碳链长度，对亚砜萃取能力影响不大，碳原子数为 1 ~ 8 时萃取能力都很强，因此，不宜选用芳基亚砜。同时，亚砜碳链支链化程度高，脂溶性增大，故适当增加非 α - 碳上的支链化，既不影响其配位能力，又可提高体系中的萃取剂浓度。

亚砜用于贵金属萃取分离，国内外已合成过二正己基亚砜、二正庚基亚砜、二正辛基亚砜、二异辛基亚砜等多种。烷基为正结构的二烷基亚砜常温下多呈固态，无毒或低毒，且溶解度大的稀释剂难以寻求。二异辛基亚砜、二(2 - 乙基己基)亚砜和石油亚砜常温下为液态，稀释剂容易获得。烷基亚砜萃取能力大大高于磷酸三丁酯，稍次于磷酸二烷酯，而环状亚砜则略胜于后者。这两类萃取剂的萃取能力顺序如下：$(RO)_3PO < R_2SO < (RO)_2RPO <$ PSO < 硫代环五烷 < 硫代环己烷 < RPO。

B　稀释剂类型对亚砜萃取能力的影响

亚砜所萃取的配合物在介电常数较高的有机溶剂中溶解度较大，在芳烃溶剂中次之，在脂肪烃类中较差。因此，萃取时往往使用极性较强的 1,1,2 - 三氯乙烷或 1,1,2 - 四氯乙烷作稀释剂。可作为稀释剂的还有甲苯、二甲苯、煤油等，只是性能较差。煤油作稀释剂时，可能出现第三相，要加第三相抑制剂，如长链脂肪醇。对于常温下是液体的不对称烷基亚砜，稀释剂的影响较小。碳原子数大于 10 的亚砜在水中的溶解度较小，约为 0.1 ~ 0.4 g/L。环状亚砜在水中的溶解度较高，但水相中有盐析剂，可大大减少亚砜的溶解。稀释剂的类型对亚砜在水中的溶解度也有影响，采用氯仿作稀释剂比用壬烷时溶解度要降低 200 倍，石油亚砜 - 氯仿在水中的溶解度只有 0.02 g/L。

C　亚砜萃钯机理

亚砜属于 R_nXO 型萃取剂，因电子云移向氧原子，整个分子具有极性。通常认为，萃取剂和被萃物之间的相互作用主要是通过氧原子进行，萃取性能与氧原子的给电子能力有关，亦即与碱性有关。其萃取机理与 TBP 类似，即以溶剂化或水化 - 溶剂化机理萃钯，萃合物为 $Pd(R_2SO)_2Cl_2$。红外光谱研究表明，除钯外，亚砜与被萃金属都是通过氧原子进行配位的。对于钯，除通过氧原子外，还可通过硫原子配位。因此，即使是稀释的亚砜溶液，从硝酸、盐酸中萃钯也远胜于未经稀释的 TBP。据红外光谱及 X 射线衍射分析结果可知，萃取机理有 3 种，即直接萃取 $[Pd(H_2O)_2Cl_2]$、铵盐萃取 $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ 后有机相内配位和铵盐萃取 $[PdCl_4]^-$ 后有机相内配位转化。最终生成的萃合物是桥式双核 trans - $[Pd(R_2SO)_2Cl_2]_2$。

D　亚砜从盐酸介质中萃取贵金属的次序为：$Au^{3+} > Pd^{2+} > Pt^{4+} > Ir^{4+}$

Au^{3+}、Pd^{2+} 的萃取不随酸度变化；Pt^{4+}、Ir^{4+}、Fe^{3+} 在低酸度下萃取极弱，分配系数随酸度升高而增大，因此，用亚砜萃取分离 Pd^{2+} 应在低酸度下进行。亚砜对 Ir^{3+} 的萃取很弱，若将 Ir^{4+} 还原成 Ir^{3+}，在高酸度下用亚砜共萃分离钯、铂，可使之与铑、铱分离；负载有机相先用水反萃铂，然后用二甲胺溶液反萃钯，使钯和铂分离。亚砜也可部分萃取 Rh^{3+}。因此，亚砜萃取贵金属的选择性不高。不同酸性介质中，亚砜萃取钯的能力不同，其大小次序为：H_3PO_4

$> H_2SO_4 > HAc > HNO_3 > HCl > HClO_4$。亚砜只萃钯，几乎不萃银，可用于从大量银、铜、铅、锌的混合溶液中分离钯。

E 有机相反萃

Pt^{4+} 和 Ir^{4+} 用水或酸化水反萃，铑可用亚硝酸钠反萃。目前尚未找到适合工业生产的理想钯反萃剂，二甲胺溶液效果虽好，但价贵、蒸馏回收和反复使用操作手续较多。酸性硫脲溶液可有效反萃钯，但有机相中钯浓度高时易生成沉淀。有机相与甲酸或甲醛加热回流可将钯还原成金属，效果较好，如甲醛质量分数为 10% ~100%，在 96 ~97℃、45 min 条件下，还原率为 100%。往有机相中加入乙醇进行电解，也可从有机相中回收钯，电解后分离出乙醇，有机相可反复使用。

亚砜萃取分离铂族金属作为一种工艺，技术可行，但尚未在工业上应用。

35.4.1.4 亚砜萃钯实例

A 石油亚砜(PSO)

石油亚砜(PSO)由含硫高的柴油氧化、提纯制得，是由多种组分构成的复杂混合物，其中含亚砜约 80%。用不同浓度的 PSO - 煤油作有机相对复杂料液萃取，各金属萃取率与酸度的关系见图 35-19 和图 35-20。

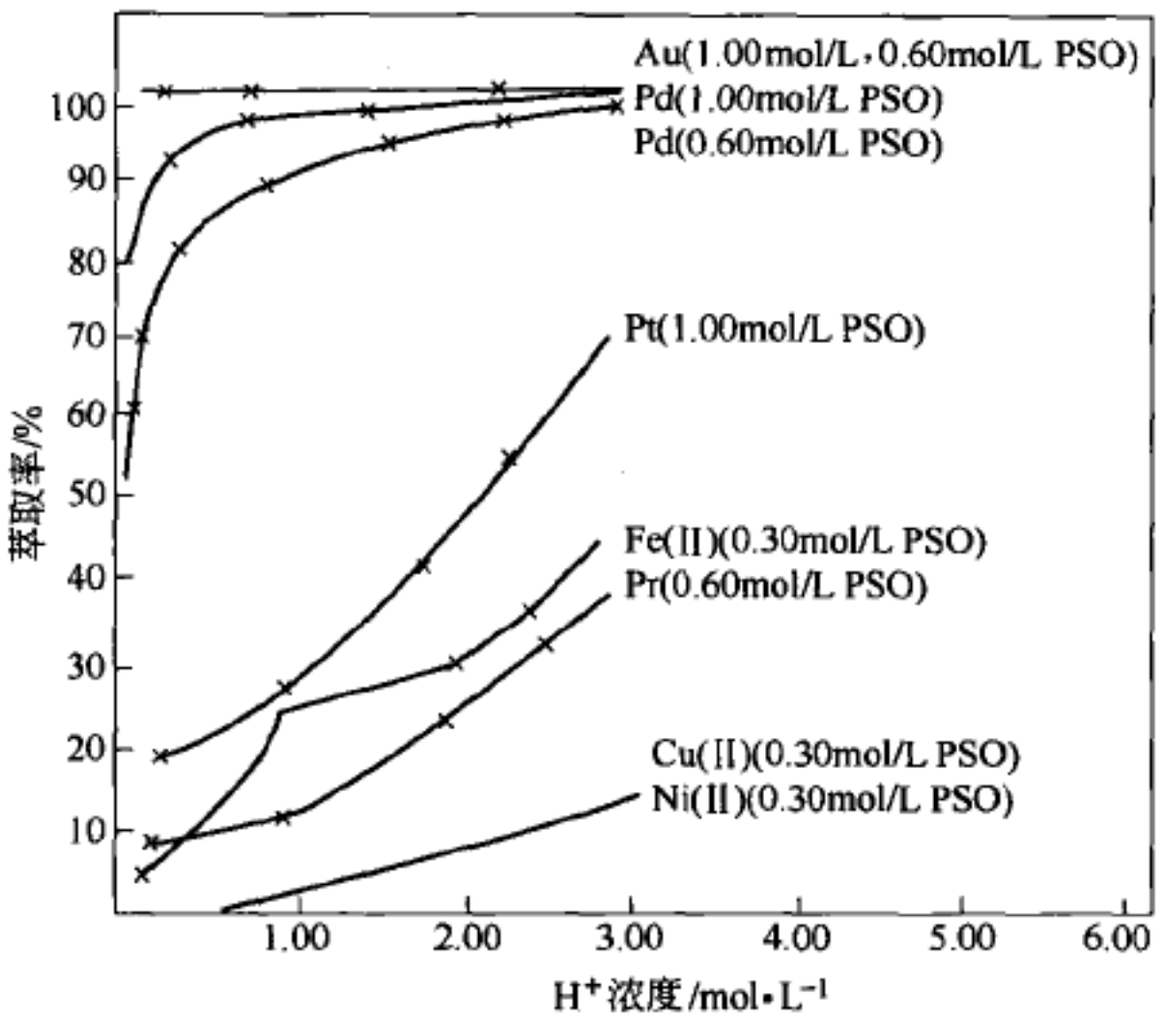


图 35-19 PSO 萃取贵、贱金属的酸度曲线

(贵金属浓度 0.032 mol/L，Cu 4 g/L，Fe、Ni 各 1 g/L，萃取 10 min)

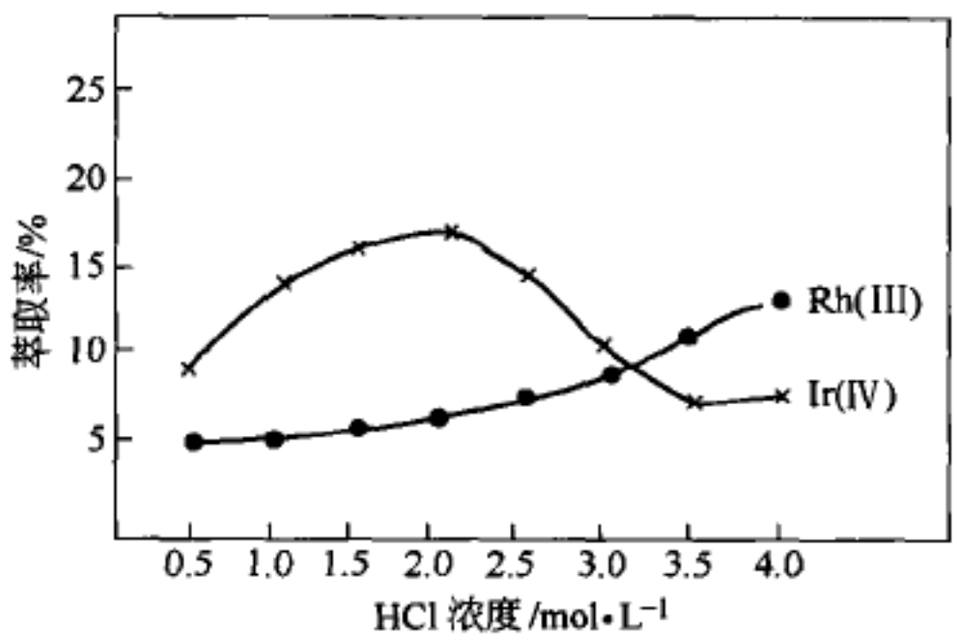


图 35-20 PSO 萃取铑、铱的酸度曲线

(Rh、Ir 浓度各为 0.5 g/L，PSO 浓度为 0.75 mol/L，萃取 1.5 min)

对某萃金余液进行实验室和半工业试验，采用分别萃取和共萃两种方法，结果分别见图 35-21 与图 35-22。分别萃取用料液成分为：Pd 2.14 g/L、Pt 3.77 g/L、Rh 0.364 g/L、Ir 0.288 g/L、Au 0.072 g/L、Cu 16.84 g/L、Fe 2.52 g/L、Ni 5.6 g/L，酸度 2.7 mol/L，加 NaOH 调酸度至 1.5 mol/L；经氯气氧化 1 h，赶氯 1 h，稀释至所需体积。设备是有效容积为 5 L 的混合澄清槽。钯萃取率达 99.0%、反萃率达 99.6%、直收率达 97.7%，回收率约 100%；铂萃取率达 99.5%、反萃率达 99%、直收率达 74.7%，回收率达 92.1%。萃余液中有 51% Rh、4% Ir 被分散。

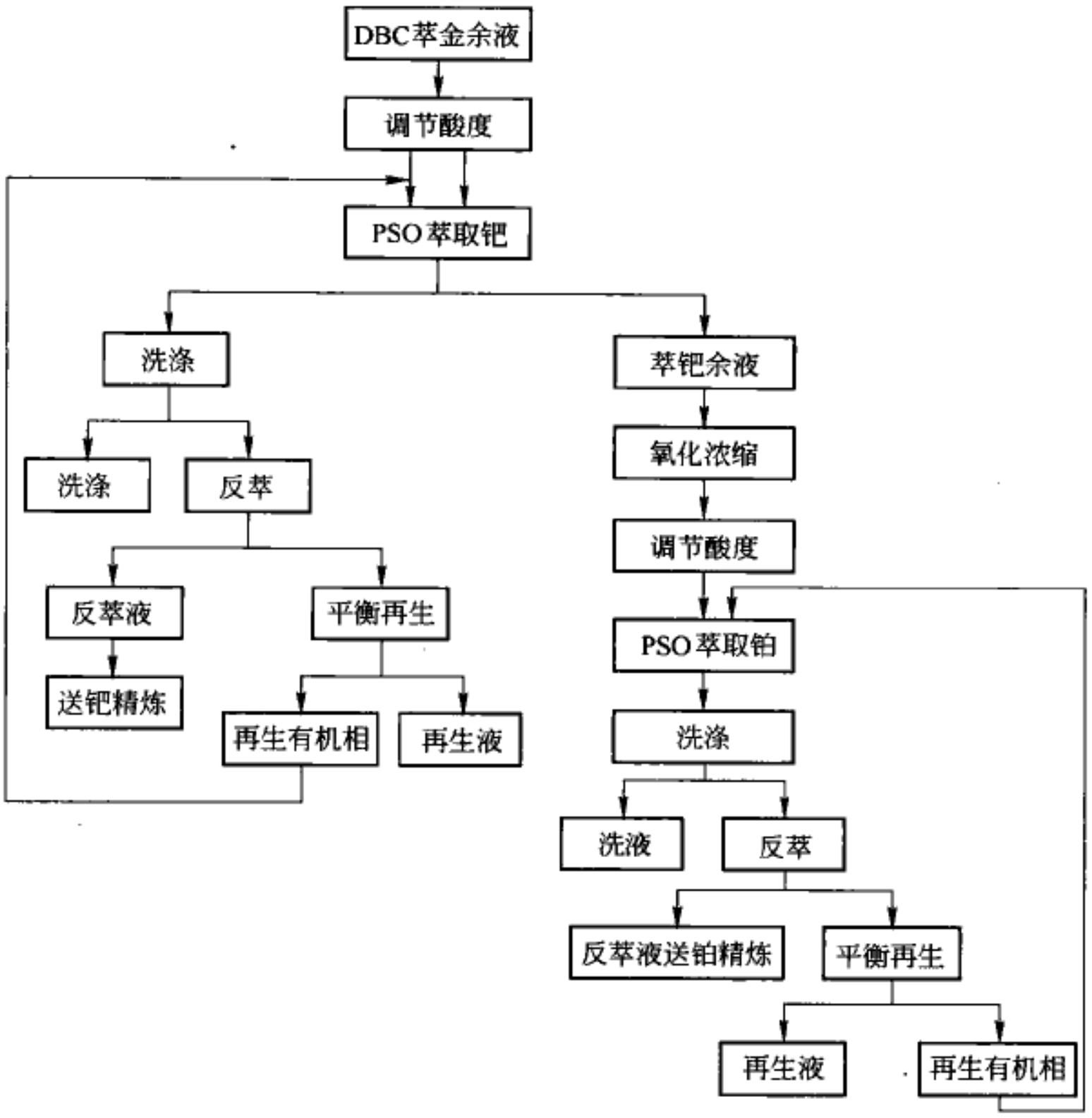


图 35-21　PSO 分别萃取分离钯、铂的工艺流程

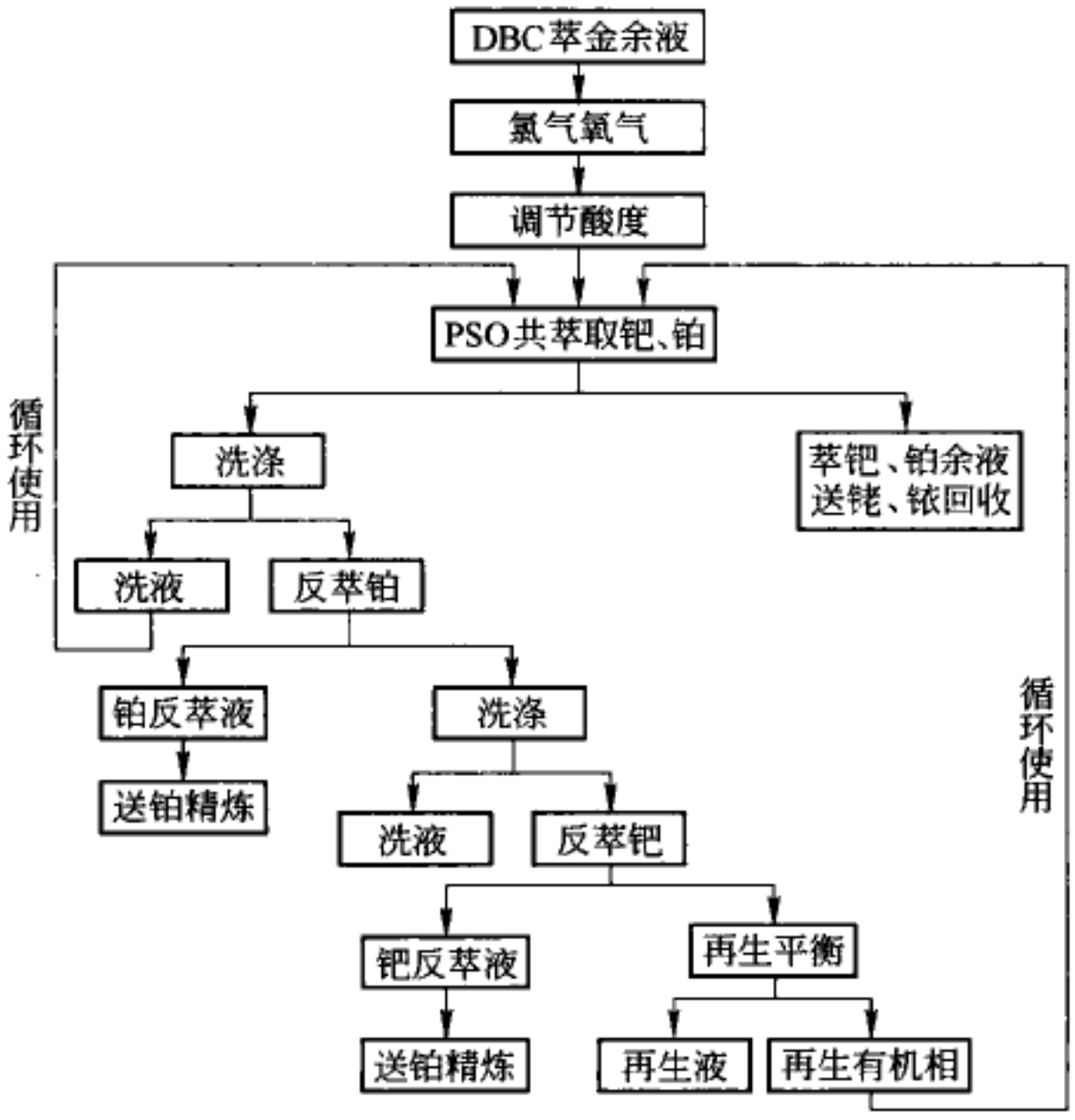


图 35-22　PSO 共萃后分离钯、铂的工艺流程

共萃、分离工艺流程用料液成分为:Pd 2.21 ~ 13.8 g/L、Pt 4.95 ~ 9.2 g/L、Rh 0.216 ~ 1.80 g/L、Ir 0.193 ~ 0.548 g/L、Au 0.042 ~ 0.10 g/L、Cu 9.0 ~ 53.6 g/L、Fe 1.42 ~ 2.6 g/L、Ni 1.64 ~ 6.62 g/L;钯萃取率为 99.8% ~ 100%,洗涤率为 0.26% ~ 1.63%、反萃率为 99.2% ~ 99.7%;铂萃取率为 99.7% ~ 99.9%、洗涤率为 1.07% ~ 2.32%、反萃率为 97.6% ~ 99.5%(平均 98.9%)。Rh、Ir、Cu、Ni 基本上保留在萃余液中,约 3.7% Rh、0.7% Ir 分散于废液中。Fe 和 Pt 相似,萃取率高于 99%,一道进入 Pt 反萃液;NH_4Cl 沉 Pt 时留在水溶液中,$(NH_4)_2PtCl_6$ 经 1 ~ 2 次提纯,得 99.99% 的海绵铂。

仅含 Pt、Pd 且浓度较低的料液,如含 Pd 2.14 g/L、Pt 3.77 g/L,不含 Au 的料液,酸度小于 1.5 mol/L,用 0.25 mol/L PSO - 煤油作有机相,相比为 1,逆流 3 级,则钯萃取率为 99%;载钯有机相用 pH ≈ 1 的 HCl 溶液,相比为 2、逆流 5 级洗涤,共萃 Pt;再用 1% NH_4Cl - 2 mol/L NH_4OH,相比为 2,逆流 3 级,则钯反萃率为 99.6%。有机相用 0.7 mol/L HCl 平衡再生后复用。Pd 反萃液提纯,回收率高于 98%。萃钯残液用 HCl 调整酸度为 5 mol/L,通 Cl_2 氧化后采用 0.7 mol/L PSO - 煤油,相比为 1,逆流 3 级萃取铂;载铂的有机相用 5 mol/L HCl,相比为 3,逆流 4 级洗涤;再以 3.2 mol/L NaCl,相比为 2,逆流 4 级反萃、提纯,Pt 萃取率、反萃率皆高于 99%。也可在高酸度下共萃 Pt、Pd,再分别反萃,Pt、Pd 的萃取率、反萃率皆可大于 99%。合成亚砜 BSO 也可有效地萃取和分离 Pt、Pd。

B 二正庚基亚砜(DHSO)

用 1 mol/L DHSO - TCE(1,1,2 - 三氯乙烷),相比为 1,在(25 ± 5)℃、不同酸度条件下分别萃取 Au、Pt、Pd,平衡时间分别为:Au、Pd 5 min,Pt 20 min,结果见表 35-7。负载有机相中 Pd 可用 5% 硫脲或 10% 二甲胺水溶液反萃,反萃率皆大于 99.9%;萃取液中有少量硝酸时,用 0.1 mol/L HCl 可定量反萃 Pt(无 HNO_3 时,仅 50%);负载有机相中的 Au 不易反萃,应在萃取前分离除去。

表 35-7 贵金属萃取率与水相 HCl 浓度的关系

HCl 浓度 /mol · L^{-1}		0.66	1.10	1.96	2.82	3.68	4.55	5.48	6.39
萃取率 /%	Pd^{2+}	98.0	98.7	98.8	99.9	99.94	99.96	99.98	99.98
	Pt^{4+}	5.0	14.0	50.0	72.8	98.7	99.8	99.94	99.96
	Au^{3+}	99.9	99.9	99.9	99.9	100	100	100	100

C 二正辛基亚砜(DOSO)

酸度对 DOSO - TCE 萃取的影响见图 35-23。低酸度下,提高 DOSO 浓度,Pt^{4+}、Ir^{4+} 的萃取率显著提高。负载有机相反萃时,Pd 用 1% 硫脲 - HCl(0.2 mol/L)或 10% 二甲胺水溶液,反萃率分别为 95.73% 及 100%;Pt^{4+}、Ir^{4+} 可被水 100% 反萃;Rh^{3+} 用亚硝钠反萃;Cu、Fe 可被水反洗下来。DOSO 呈固态,难溶;TCE 有毒,选择性不高,因此该方法未工业应用。

D 二异辛基亚砜(DIOSO)

0.5 mol/L DIOSO - 磺化煤油,在相比为 1、5 min 萃取钯时,贵金属萃取率和水相酸度的关系见图 35-24。可在低酸度(小于 1 mol/L)下萃 Pd,使其与 Pt^{4+}、Ir^{3+}、Rh^{3+} 分离;或在高酸度(大于 4 mol/L)下萃取 Pd^{2+}、Pt^{4+} 后,选择性反萃。

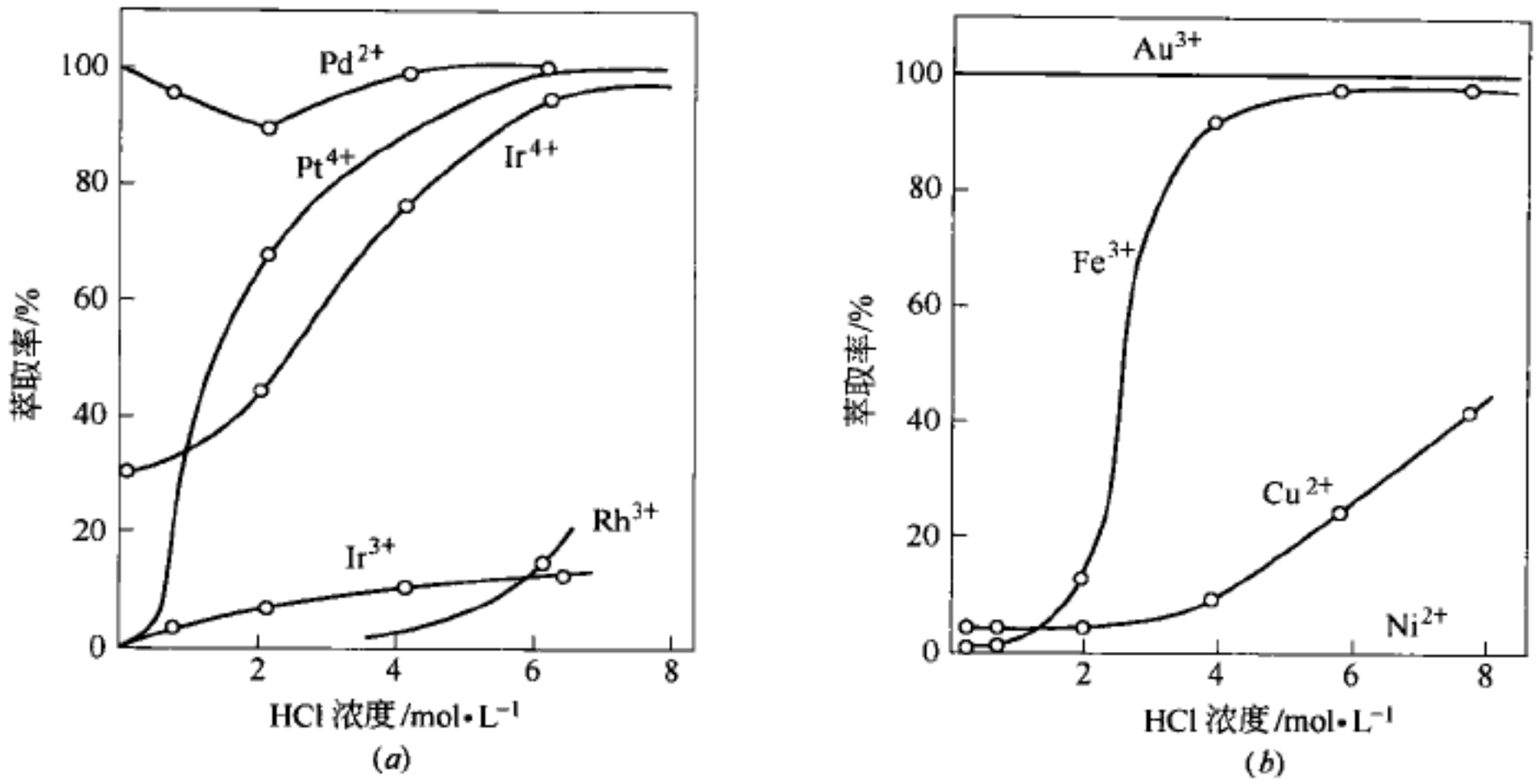


图 35-23 不同酸度下 DOSO - TCE 对各种金属的萃取率

(DOSO 浓度:Pd 0.85 mol/L,Pt、Rh、Ir 1.0 mol/L,Au、Fe、Cu、Ni 0.5 mol/L)

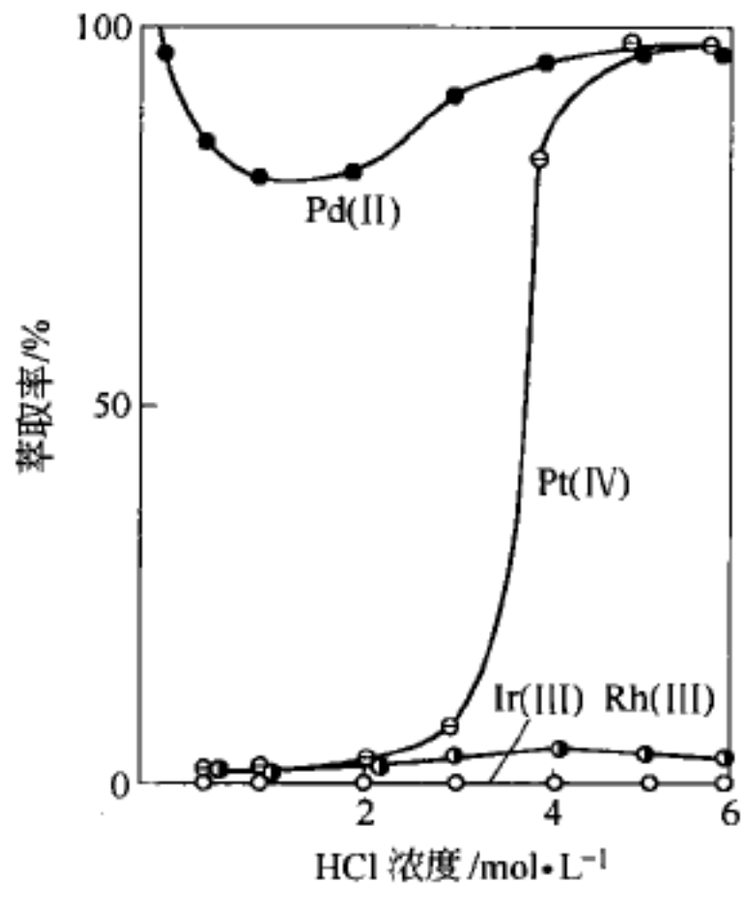


图 35-24 酸度对 DIOSO 萃取的影响

35.4.2 肟类萃取剂(Ox)

35.4.2.1 肟类萃取剂的结构与萃钯性能

肟类是铜的有效萃取剂,其中 α - 羟肟和 β - 羟肟可萃钯。它属于螯合萃取剂,由给体基团 C ═ N 键和钯的氯配离子生成双配位配合物。水相酸度(见图 35-25)、氯离子浓度(见图 35-26)对萃钯效率及萃钯速率(见图 35-27)有影响。负载有机相中的钯可用浓 HCl 反萃(见图 35-28)。

35.4.2.2 2 - 羟基 -4 - 仲辛氧基二苯甲酮肟(N_{530})萃钯实例

国产 2 - 羟基 -4 - 仲辛氧基二苯甲酮肟(N_{530})萃钯时,酸度、稀释剂对钯萃取率的影响分别见表 35-8、表 35-9,平衡时间、添加剂对萃取钯的影响分别见图 35-29 ~ 图 35-31。

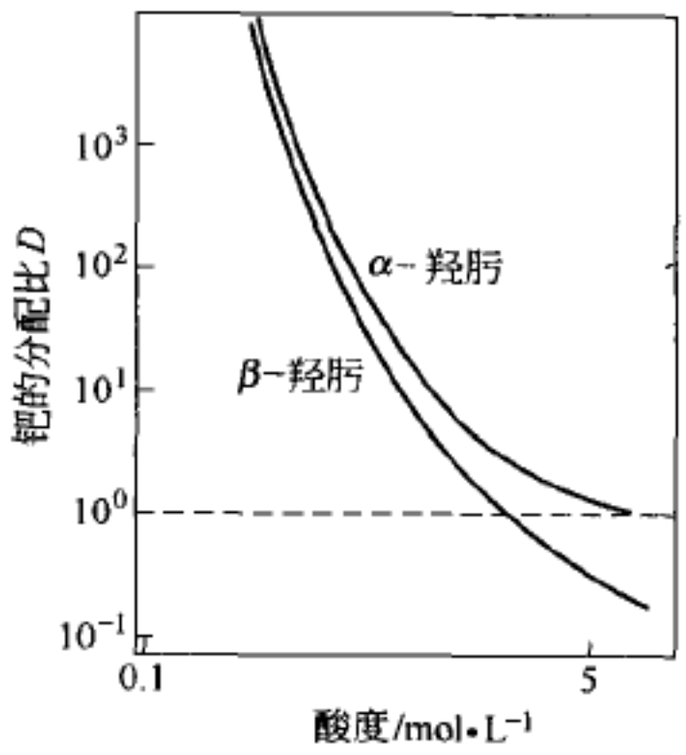


图 35-25 水相酸度对 α-羟肟和 β-羟肟萃取钯的影响

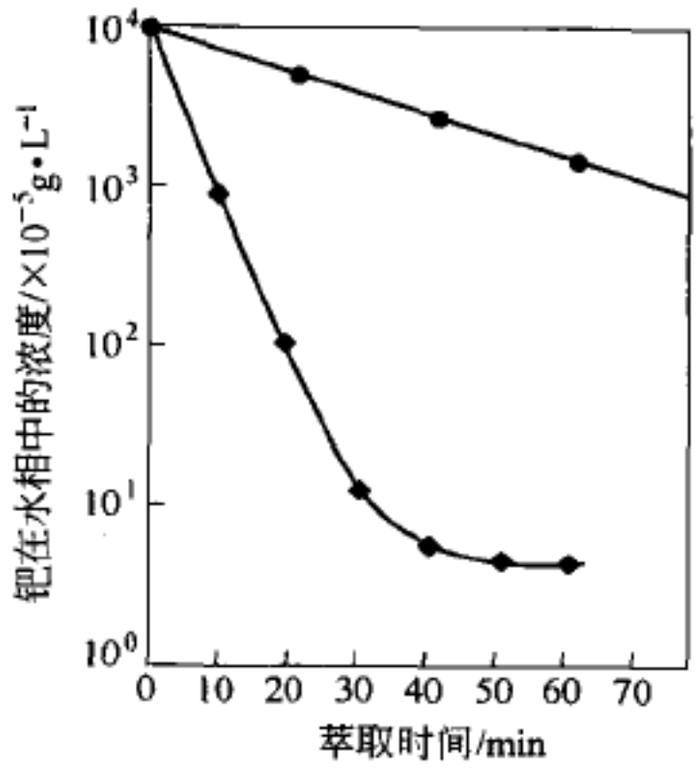


图 35-26 羟肟萃取钯的速率(T=298 K)

●—Lix70(20%) - Solvesso150;

◆—Lix63(10%) - Solvesso150

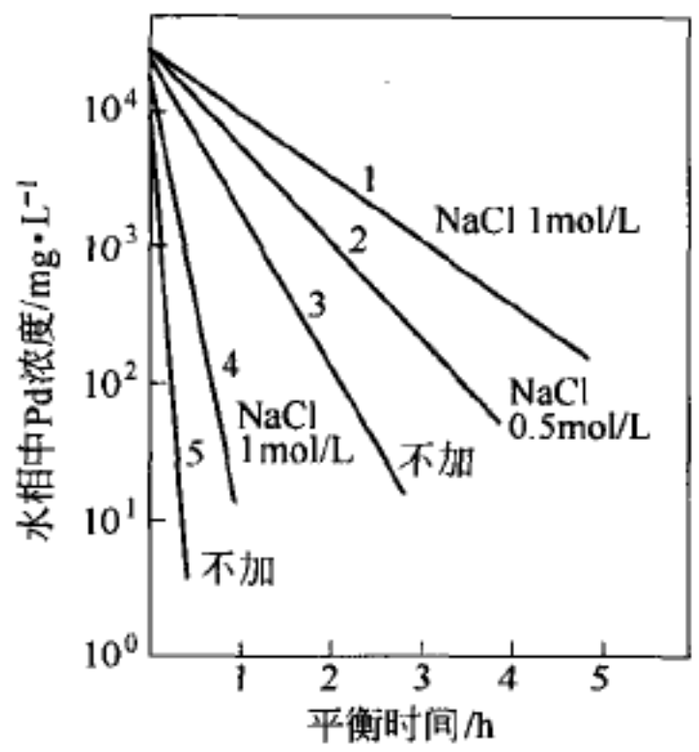


图 35-27 Cl^- 浓度对羟肟萃钯的影响(T=298 K)

1,2,3—Lix63(15%) - Solvesso150;

4,5—Lix70(20%) - Solvesso150

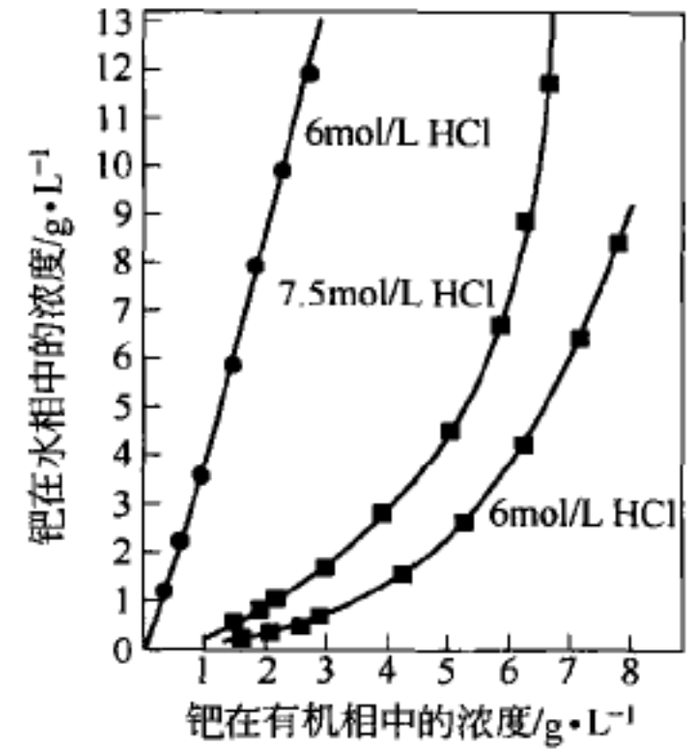


图 35-28 羟肟负载有机相中钯的反萃

●—Lix70(15%) - Solvesso150;

■—Lix63(15%) - Solvesso150

表 35-8 HCl 酸度对 N_{530} 萃取时 Au、Pd、Pt、Fe 萃取率的影响

酸度/mol·L⁻¹		0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
萃取率/%	Au	49.40	35.52	25.09	22.12	24.11	29.08	70.73	82.24	85.20	92.56
	Pd	99.90	83.84	72.99	59.08	51.94	30.36		15.59		4.67
	Pt	0.5	0.2	0	0	0	0		0.5		0.5
	Fe	0	0	0	0	0	0	0	0	20.98	46.89

注:有机相为 0.2 mol/L N_{530} -260 号煤油,水相为 1.0 g/L 各种金属不同 HCl 浓度的溶液,相比为 1,(25±1)℃,t=30 min。

表 35-9 稀释剂对 N_{530} 萃取 Au、Pd 萃取率的影响 (%)

稀释剂	260 号煤油	二甲苯	二乙苯	苯
Au 萃取率	87.28	65.32	59.54	60.70
Pd 萃取率	69.22	62.23	16.98	20.56

注:有机相为 0.2 mol/L N_{530} - 稀释剂;水相为 Au 1.0 g/L,5.5 mol/L;HCl 及 Pd1.0 g/L,2.0 mol/L HCl;相比为 1,(25±1)℃,t=30 min。

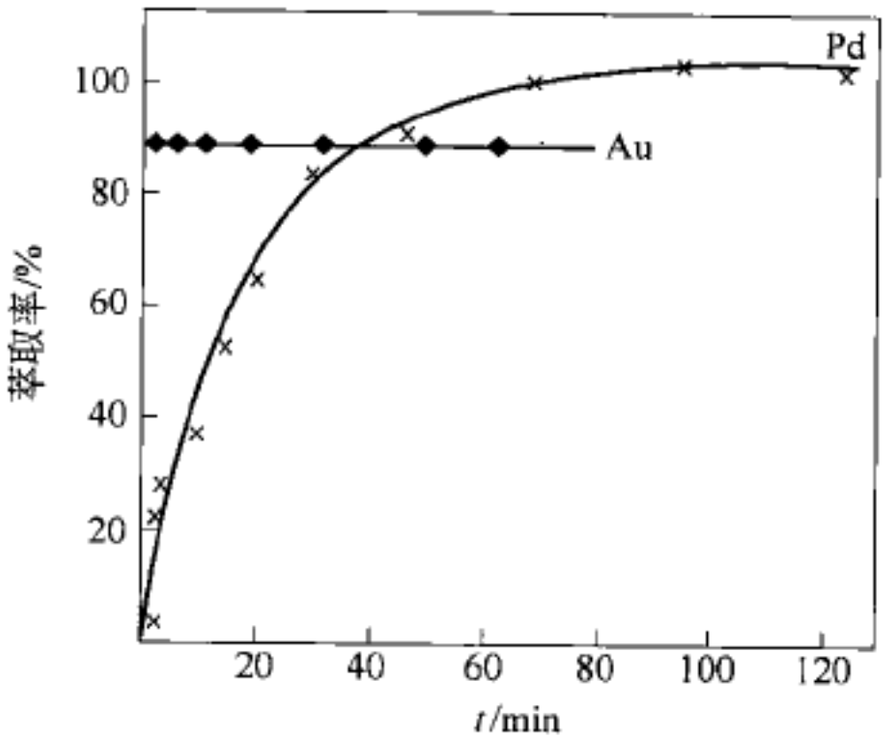


图35-29 平衡时间对 Au、Pd 萃取率的影响

(有机相为 0.2 mol/L N_{530} -260 号煤油;
水相为 Au 1.0 g/L,5.5 mol/L HCl 及
Pd 1.0 g/L,0.5 mol/L HCl;
相比为 1,(25 ±1)℃)

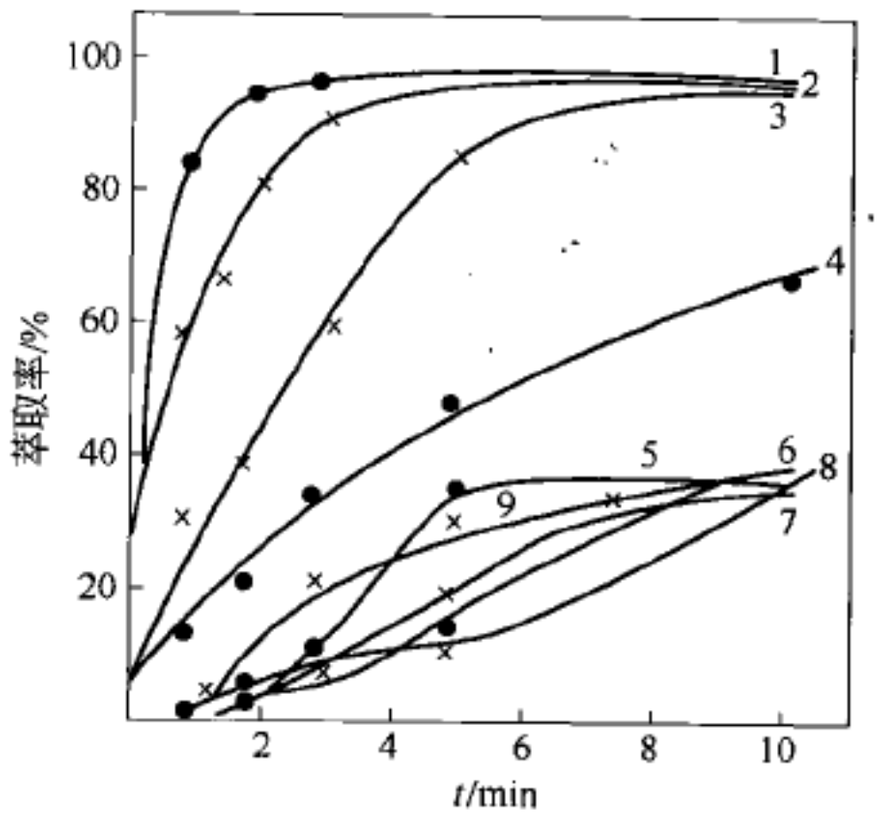


图 35-30 添加剂对 N_{350} 萃取钯速度的影响

(实验条件同图 35-29,但有机相加有添加剂)
1—5% N_{263};2—1% 1-辛基壬胺;
3—0.5% 1-辛基壬胺;4—0.5% N_{263};
5—0.5% N_{509};6—0.5% DLNS;
7—5% N_{503};8—0.5% N_{503};
9—0.5% P_{204}

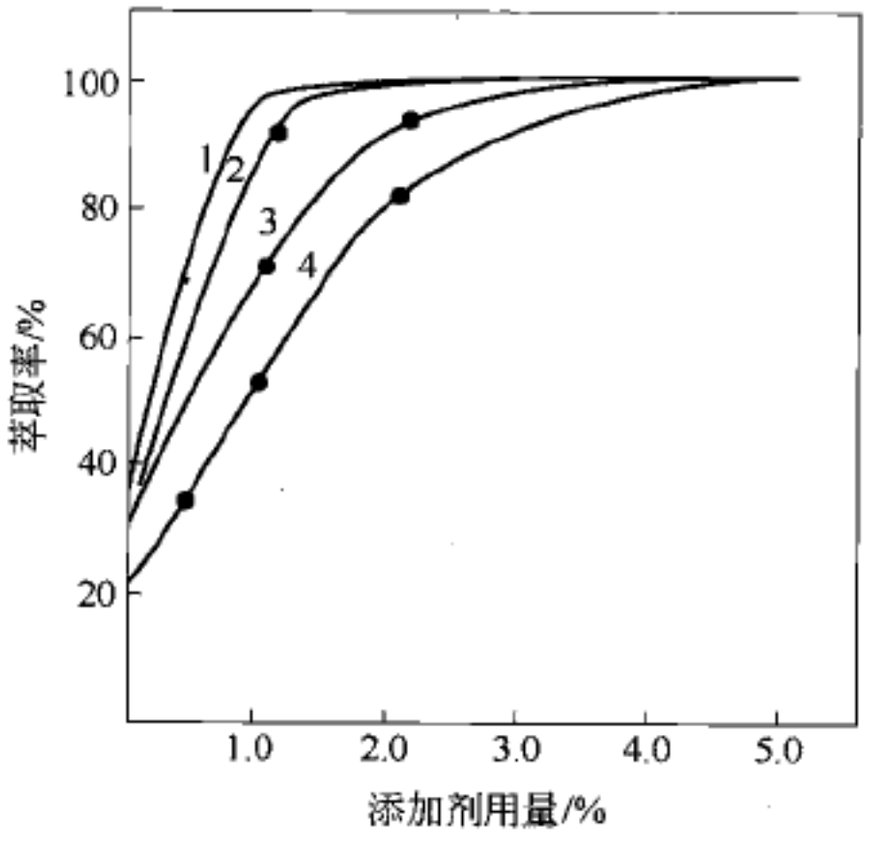


图 35-31 添加剂用量对 N_{350} 萃取钯速度的影响

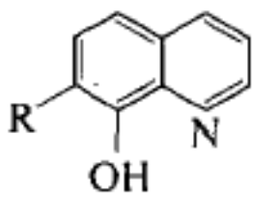
(实验条件同图 35-29)
1—1-辛基壬胺,t = 5 min;2—1-辛基壬胺,t = 3 min;
3—N_{263},t = 5 min;4—N_{263},t = 3 min

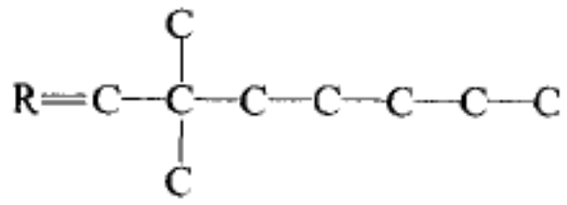
试验确定:在 5 ~ 35℃ 范围内,随温度升高,Au 分配比下降,Pd 分配比急剧增大。N_{530} - 煤油萃 Pd 时会出现萃合物结晶,可改用二甲苯。N_{530} - 二甲苯萃 Au 的饱和容量为20 g/L。萃 Pd 饱和容量,在 HCl 介质中为 19 g/L,在硫酸介质中为 24 g/L。负载有机相中 Au 用 pH = 2 的 HCl 溶液反萃,1 min 即达平衡,1 级(相比为 1)反萃率为 92.38%;Pd 用 6.0 mol/L HCl 反萃,3 min 达平衡,1 级(相比为 1)反萃率为 89.75%。

35.4.3 8－羟基喹啉类萃取剂(HQ)

35.4.3.1 8－羟基喹啉类萃取剂结构与萃取钯性能

8－羟基喹啉类萃取剂随 R 基团的不同可构成多种衍生物,属于螯合萃取剂,结构通式为:





主要萃取剂为 Lix26、Kelex100、TN2336、TN1911 等。

萃取钯为螯合萃取,萃取铂为离子缔合萃取。萃合物$[PdCl_4(H_2Q^+)_2]$、$[Pd(H_2Q^+)_2Cl_2]^{2+}$、PdQ_2 的结构见图 35-32。

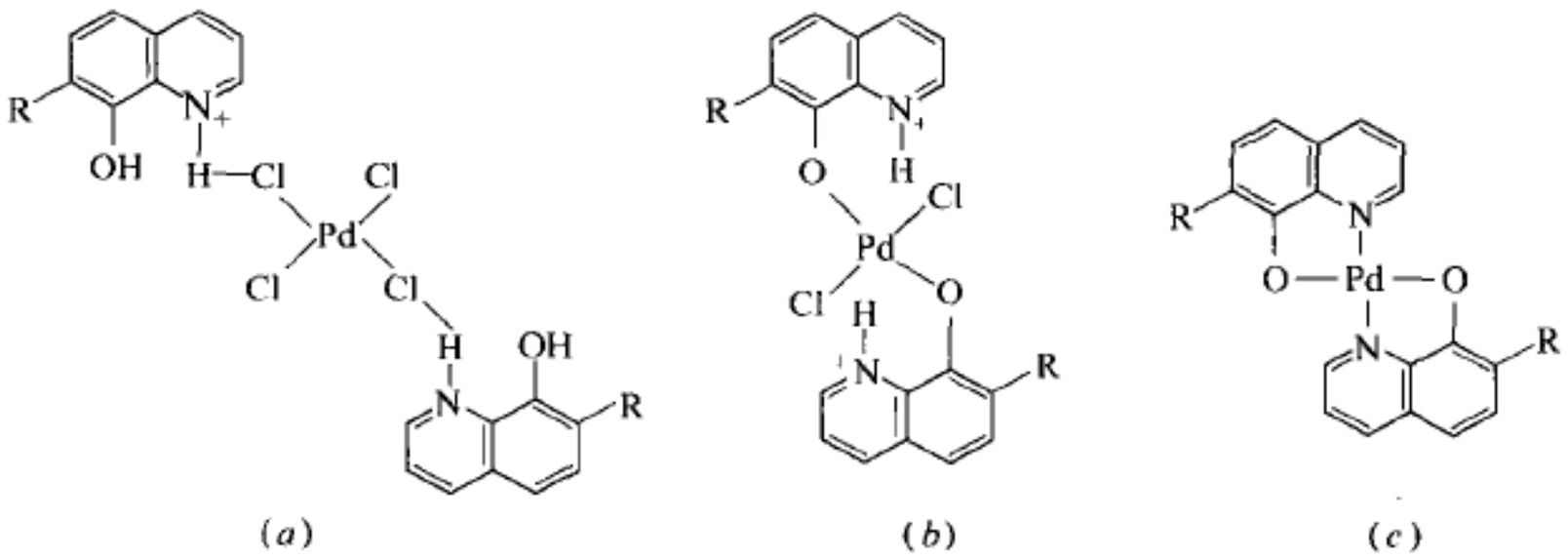


图 35-32 8－羟基喹啉类萃取剂萃钯的萃合物结构

(a) $[PdCl_4(H_2Q^+)_2]$;(b) $[Pd(H_2Q^+)_2Cl_2]^{2+}$;(c) PdQ_2

35.4.3.2 Lix26 共萃－选择性反萃分离 Pd、Pt

酸度对 Lix26 萃取贵、贱金属的影响见图 35-33,浓 HCl 介质中萃取 Pd^{2+}、Pt^{4+} 的萃取等温线和负载有机相反萃等温线分别见图 35-34 与图 35-35。

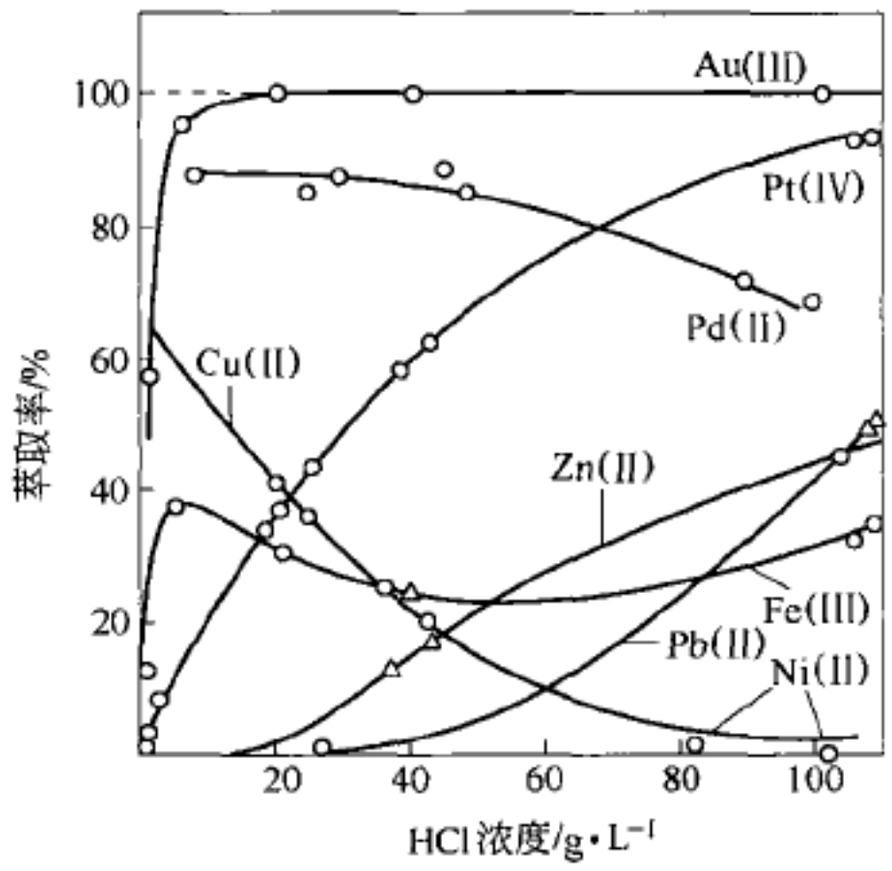


图 35-33 酸度对 Lix26 萃取贵金属和贱金属的影响曲线

(有机相为 Lix26(5%)－异癸醇(5%)－Solvesso150;水相成分为:Au 5.10 g/L、Pt 5.14 g/L、Cu 4.84 g/L、Zn 4.92 g/L、Fe 5.0 g/L、Pb 1.44 g/L;相比为 1,t=3 min)

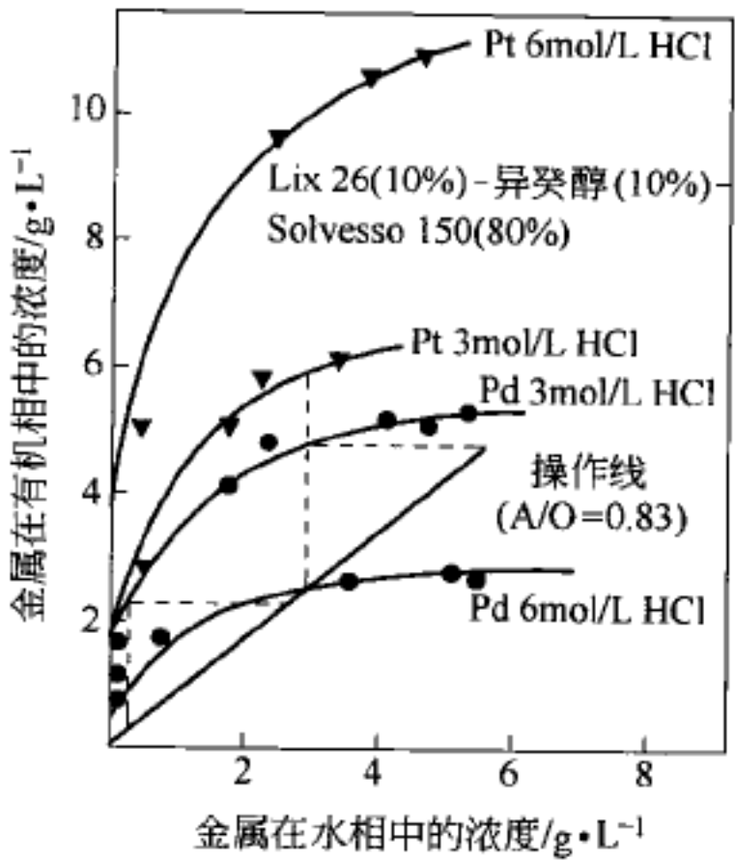


图 35-34 Lix26 萃取 Pd^{2+} 和 Pt^{4+} 的萃取等温线

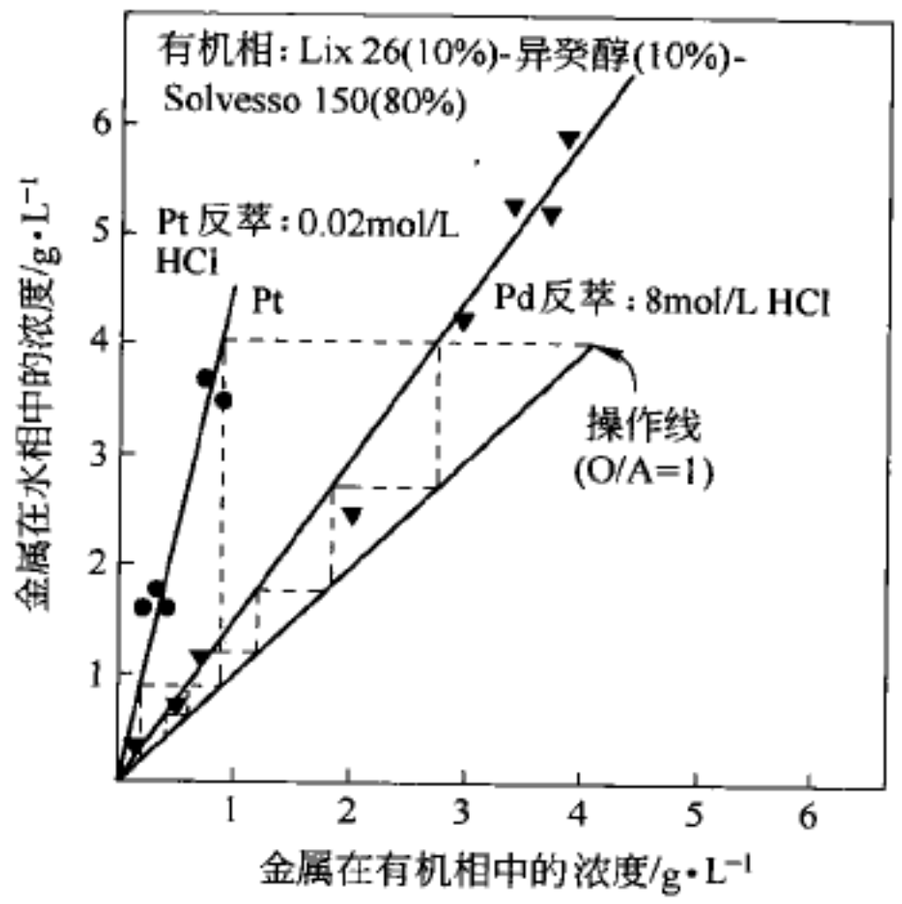


图 35-35 Lix26 负载有机相中 Pd、Pt 的反萃等温线

料液成分为:Pd 6.51 ~ 17.9 g/L、Cu 1.28 ~ 6.58 g/L、Pt 288 ~ 1275 mg/L、Au <0.1 ~ 1.27 mg/L、Rh 33 ~ 51 mg/L、Fe 1.21 ~ 151 mg/L、Ag 91.4 ~ 107 mg/L。NaOH 调至 pH = 0,用 H_2O_2 氧化(电位大于 500 mV),离子交换除 Au 后,用 Lix26(15%) - 异癸醇(25%) - Solvesso150 萃取 Pt、Pd(相比 O/A = 1、t = 15 min),Pd 萃取率为 95% ~ 99.5%、Pt 萃取率近 100%。负载有机相分别用 pH = 0、pH = 1.5 的洗水洗去大部分共萃的酸和残留的酸。用 pH = 3.8 的磷酸盐缓冲液反萃 Pt,可在室温下将其全部(100%)反萃,且不萃取 Rh 及 Fe、Cu、Pb、Te、As 等贱金属,但反萃必须在 48 ~ 72 h 内进行。采用 8 mol/L HCl 反萃 Pd。反萃液直接还原,Pt、Pd 产品纯度高于 99.95%,经 1 次铵盐沉淀、甲酸还原,纯度提高到 99.97%。

35.4.3.3 Kelex100 共萃 - 氢还原分离 Pd、Pt、Au

Kelex100(5%) - 异癸醇(15%) - Solvesso150 共萃取 Pd、Pt、Au(相比为 1、t = 3 min、63℃),负载有机相经水解反萃金(相比为 1、t = 4 h、80℃)后,载钯有机相在 150℃、695 kPa 下氢还原 1 h 反萃 Pd;含 Pt 水相在 60℃、695 kPa 下氢还原 Pt15 min。此方法萃取速度快,容量高(Au、Pt、Pd 分别为:49.3 g/L、4 g/L、5 g/L),可直接产出金粒;但反萃 Au 时产生第三相,操作不便,且氢还原前必须彻底洗去共萃的 HCl,以防止 Kelex100 分解。

35.4.3.4 TN1911、TN2336 共萃 - 选择性反萃分离 Pt、Pd

酸度、H^+ 浓度、Cl^- 浓度对 TN1911、TN2336 萃取 Pt、Pd 的影响,分别见图 35-36 ~ 图 35-38。

TN1911 萃取 Pt、Pd 时,大部分杂质萃取率随酸度和 Cl^- 浓度的增加而增加(可共萃大量的 Bi^{3+}、Sn^{4+},部分 Te^{4+}、Fe^{3+}、Zn^{2+}、Ag^+、Sb^{5+}、Pb^{2+} 及少量 Cu^{2+}、As^{5+}、Se^{4+},不萃取 Ni^{2+}),但大部分 Fe^{3+}、Zn^{2+}、Bi^{3+}、Cu^{2+}、Se^{4+}、Te^{4+} 可用 1.7 ~ 2.0 mol/L H_2SO_4 洗涤除去;用 2.0 mol/L HCl 洗涤 Pb^{2+},1.0 mol/L NaOH 洗涤 Sn^{4+},0.1 mol/L 酒石酸钾洗涤 Sb^{5+},HCl 0.1 mol/L - $MgCl_2$ 2.0 mol/L 洗涤 Ag^+。用水反萃 Pt 时,Pb^{2+}、Zn^{2+} 和少量 Sb^{5+}、Se^{4+}、Te^{4+} 进入反萃液;用 8 mol/L HCl 反萃 Pd 时,Pb^{2+}、Zn^{2+}、Ag^+ 和少量的 Bi^{3+} 进入 Pd 反萃液。

Pt、Pd 浓度相近的料液，用 TN911（10%）－十三烷醇（20%）－Solvesso150 共萃 Pt、Pd，用 pH =2的水反萃 Pt，用 HCl 反萃 Pd；含 Pt 较高的料液，则先用硫醚萃 Pd，再用 TN1911 萃 Pt，用 pH =2 的水反萃。Pt、Pd 纯度高于 99.95%。

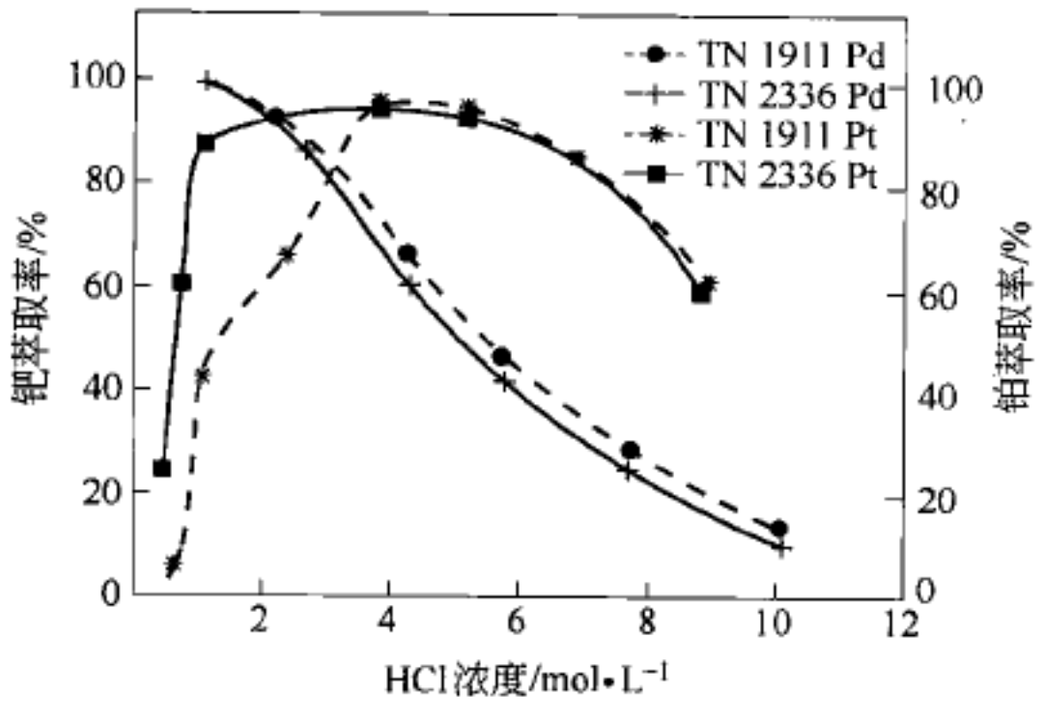


图 35-36 酸度对 TN1911、TN2336 萃取 Pt、Pd 的影响

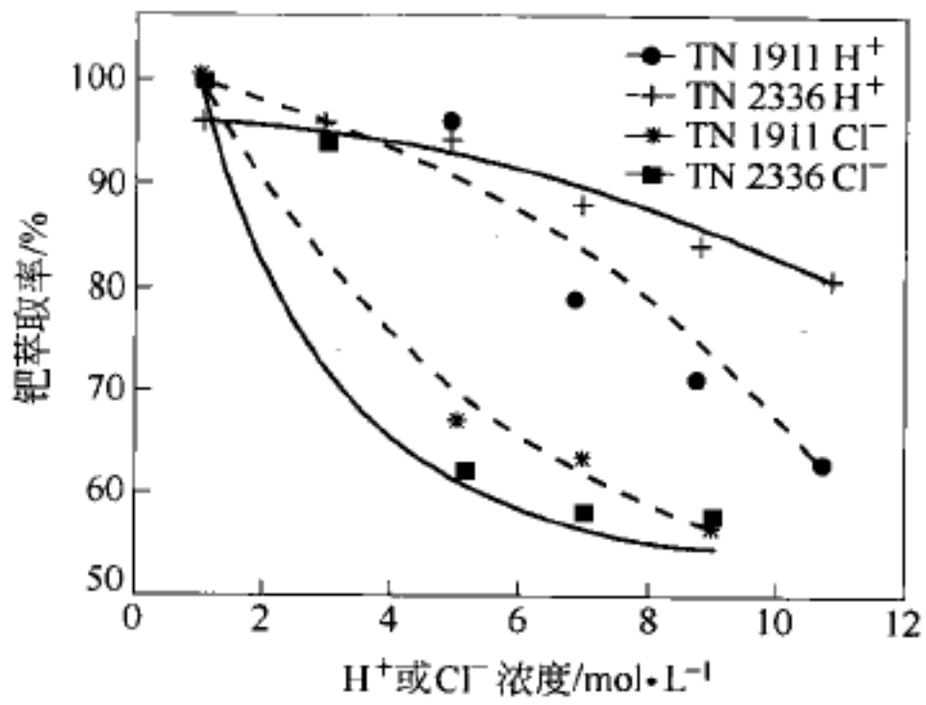


图 35-37 H^+、Cl^- 浓度对 TN1911、TN2336 萃取钯的影响

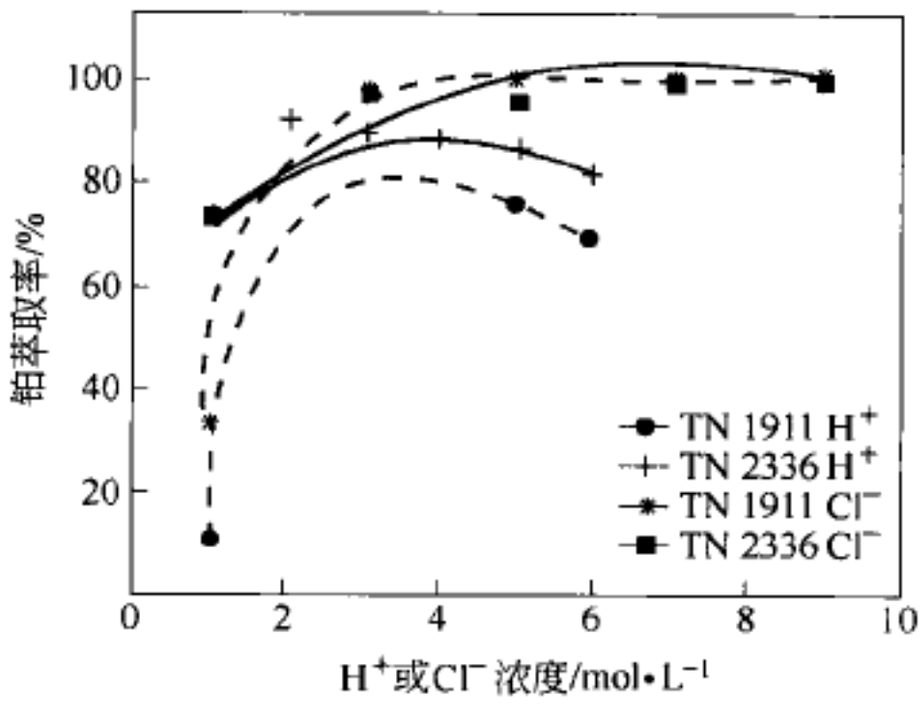


图 35-38 H^+、Cl^- 浓度对 TN1911、TN2336 萃取铂的影响

对于 8－羟基喹啉类萃取剂萃取分离 Pd^{2+}，国外虽进行过一些研究，但因选择性不高、速度较慢，尚未用于工业生产，国内也未见报道。

35.4.4 其他萃取剂

可以萃取 Pd^{2+} 的萃取剂还有很多，但大多数仍处于研究阶段或仅有基础理论研究，目前尚不具有实用价值，故不具体介绍，仅列举几个予以简要说明。

（1）中性萃取剂。目前已研究过三正辛基氧化膦（TOPO）在 HCl 介质中萃 Pd，硫脲溶液定量反萃；三异丁基硫化膦（TIBPS）及 P_{538} 在硝酸介质中萃 Pd；2－乙基己基膦酸－单－2－乙基己基酯（PC－88A）、Cyanex921、二硫代安替比林甲烷（DTPM）等中性萃取剂的萃 Pd 性能。

（2）酸性萃取剂。二（2－乙基己基）单硫代磷酸（DEHTPA）－煤油可从 HCl 介质中有效萃 Pd^{2+}，萃取率随水相酸度的降低和 DEHTPA 浓度的增加而升高，用 HCl^- 硫脲可完全反萃；DEHTPA－正辛烷从 HCl 介质中萃钯，最佳 pH = 1，萃取达到平衡需 20 min。表面活性

剂对二(十二烷基)单硫代磷酸(DDTPA)－正庚烷萃取钯动力学的影响研究表明,氯化钯与萃取剂反应生成配合物是萃钯速率的决定阶段;DDTPA 用正庚烷时萃钯速率大于用甲苯时萃钯速度,氯化物介质中加入硫氰酸根离子可使萃钯速率提高600 倍。此外,还有对二(2－乙基已基)二硫代磷酸($D_2EHDTPA$)、Cyanex301、Cyanex302[二(2,4,4－三甲基戊基)单硫代磷酸]－正庚烷、P_{507}－煤油、N,N－二辛基甘氨酸(DOG)、N,N－二仲辛基氨基乙酸－三氯甲烷－煤油等萃钯性能进行研究的报道。这些萃取剂的缺点是水溶性较高,损耗大,选择性欠佳。

(3) 碱性萃取剂。N_{1923}－氯仿(苯)从 HCl 介质中萃钯时,稀释剂影响较大,分配比在苯中比在氯仿中大 2 个数量级,酸度增大,钯萃取率下降。二正辛胺(DOA)、三正辛胺(TOA)、四辛基亚烃基二胺[$(R_4N_2CH_2)_{2(4,6)}$]皆能有效萃钯。在 4 mol/L HCl 或 H_2SO_4 介质中,三正辛胺(TOA)萃取能力比三辛基氧化膦(TOPO)强。三烷基胺(7301)萃钯,可用高碳醇(A1416)(20%)－煤油、环已烷作稀释剂,在钯质量浓度为 106.4 mg/L、7301 浓度为 4×10^{-3} mol/L(环已烷为稀释剂)、pH = 1 时,钯萃取率达 98.8%;用 0.21 mol/L 硫脲反萃,反萃率为 99.9%,萃合物为 $(R_3NH)_2\cdot PdCl_4$。N_{235}(25%)－癸醇(10%)－煤油从硝酸溶液中萃钯时,共萃的 Cu、Ni 可用 1.5 mol/L HNO_3 洗涤(一次洗涤率约 100%),用 6% 硫脲或 5% 氨水反萃(反萃率分别为 98.6%、68.5%)。胺醇萃取剂 NTAB－182、NTAB－194 从 HCl 介质中萃钯,1 min 达平衡;当 HCl 浓度为 0.5 mol/L 时,钯萃取率约 99%,但反萃困难。N_{503} 从硝酸体系高放废液中萃 Pd 的能力强,水溶性小,辐照稳定性好。N_{263}－正辛醇(2%)－正辛烷从 HCl 介质中萃 Pd 的能力强,速度快。胺类萃取剂萃 Pd 的能力强、速度快,但选择性差,(伯、仲、叔)胺盐反萃困难更是其致命弱点。

(4) 螯合萃取剂。P_{50}肟－Escaid100 在 $HClO_4$ 介质中对 Pd 有高的萃取率和速度,加入与 Pd 等浓度的 Cl^- 可增加萃取速率和分配比;其还可用于从含 Pd 硝酸溶液中萃 Pd,并使其与留在水相中的 Rh 分离。此外,研究过的还有 SME529 在卤酸介质中萃 Pd、2－羟基－4－仲辛基－二苯甲酮肟(N_{510})从 $HClO_4$ 介质中萃取分离 Pd、黄原酸衍生物 1,3－(氯丁基黄原酸)丙烷(BnBXP)、席夫碱 N,N′－二(1－苯基－3－甲基－5－氧－4－吡唑啉基)亚苄基等萃 Pd 过程。这些萃取剂具有高的分配比和选择性,但价格昂贵、速度慢、反萃较难。

35.5 铂的萃取

HCl 介质中,铂主要以 $PtCl_6^{2-}$ 形式存在。用草酸、水合肼可将 $PtCl_6^{2-}$ 还原为 $PtCl_4^{2-}$,其也能被部分萃取剂萃取。目前,可萃 $PtCl_6^{2-}$ 的萃取剂主要有含磷类、含氮类、含硫类及螯合萃取剂等。

(1) 含磷类萃取剂,主要有磷酸三丁酯(TBP)、三辛基氧化膦(TOPO)、三烷基氧化膦(TRPO)等。

(2) 含氮类萃取剂,主要有三正辛胺(TOA)、7301、N_{235}、Alamine－336、TAB－194、季铵盐 N_{263}、7402、7407、Aliquat336、氨基羧酸衍生物 Amberlite LA－2、胶醇 TAB－182 等。

(3) 含硫类萃取剂,有石油亚砜(PSO)、二正辛基亚砜(DOSO)、二异辛基亚砜(DIOSO)等。

(4) 螯合萃取剂,有 8－羟基喹啉 TN1911、TN2336 等。

其他可以萃取铂的萃取剂,还有异丙双酮、三苄基丙基磷酸、二安替比林丙基甲烷、甲基

吡唑、四辛基氯化铵等。

35.5.1 含磷类萃取剂

35.5.1.1 磷酸三丁酯(TBP)

用 100% TBP 萃取 7 种不同价态的贵金属氯配合物,研究结果表明贵金属的分配系数与其离子氧化价态、氯配合物电荷及构型有关,$PtCl_6^{2-}$、$IrCl_6^{2-}$、$PdCl_6^{2-}$ 分配系数最高,$PtCl_4^{2-}$、$PdCl_4^{2-}$ 次之,$IrCl_6^{3-}$、$RhCl_6^{3-}$ 最低,即 $[MCl_6]^{2-} > [MCl_4]^{2-} > [MCl_6]^{3-}$。贵金属的分配系数随介质酸度而变,并在 3 ~ 5 mol/L HCl 范围内出现峰值(见图 35-39)。H_2SO_4、$HClO_4$ 加入 HCl 体系时,铂的分配系数会受到影响(见图 35-40),这种助萃或抑萃作用在 Pt^{4+}、Ir^{4+}、Pd^{4+}、Pt^{2+}、Pd^{2+} 萃取过程中均存在。无机酸对萃取影响的作用顺序为:$HClO_4$ > HCl > H_2SO_4。

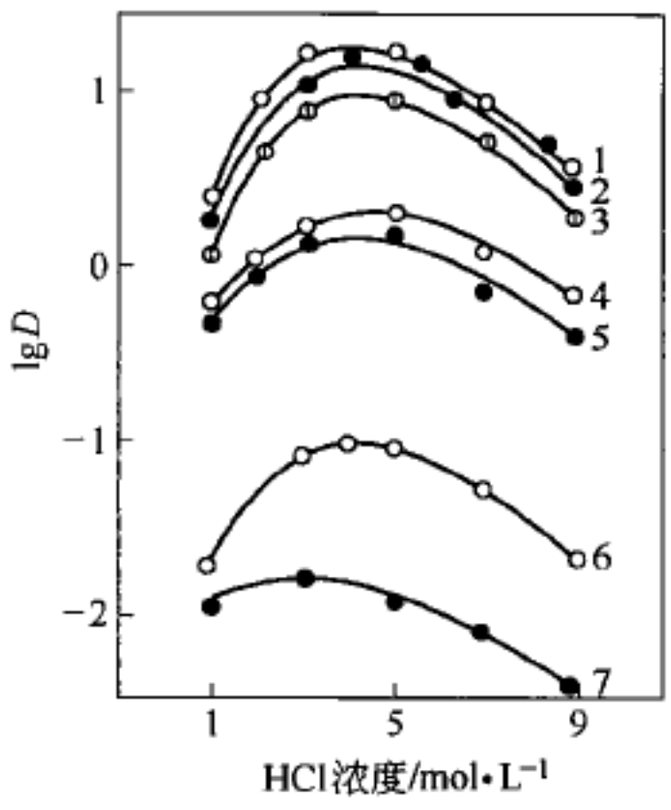


图 35-39 酸度对 TBP 萃取贵金属分配系数的影响

1—H_2PtCl_6;2—H_2IrCl_6;3—H_2PdCl_6;4—H_2PtCl_4;5—H_2PdCl_4;6—H_3IrCl_6;7—H_3RhCl_6

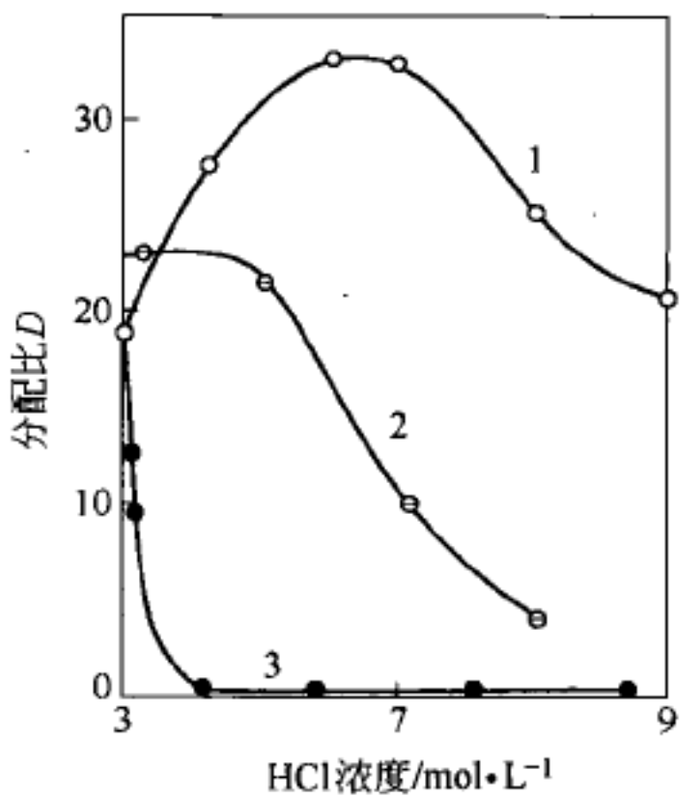


图 35-40 H_2SO_4 及 $HClO_4$ 加入 HCl 体系对 TBP 萃铂时分配系数的影响

1—HCl(3 mol/L) − H_2SO_4;2—HCl(3 mol/L) − HCl;3—HCl(3 mol/L) − $HClO_4$

TBP 是大多数贵金属的有效萃取剂,工业上已普遍使用。国际镍公司阿克统精炼厂在用 DBC 萃金、硫醚萃钯后,调整料液酸度为 5 mol/L,通入 SO_2 使 Ir^{4+} 还原为 Ir^{3+},用 TBP(35%) − IsoparM(60%) − 异癸醇(5%)4 级逆流萃铂,萃余液中铂降至 0.02 ~ 0.05 g/L,载铂有机相用 5 mol/L HCl 洗涤(相比为 5 ~ 10),用水反萃(相比为 1)。应用时应注意:

(1) 料液 HCl 酸度必须为 3 ~ 5 mol/L,少量 H_2SO_4 有助于萃铂,但应尽量避免 ClO_4^-、ClO_3^{2-} 等存在。

(2) TBP 对铂选择性不高,必须先分离 Au^{3+}、Pd^{2+},将 Ir^{4+} 还原为 Ir^{3+}。

(3) TBP 浓度对萃铂影响较大,往往使用 100% TBP,使 TBP 水溶性增大,溶解损失较多。

(4) TBP 萃铂、洗涤都是在高酸度下进行的,夹带酸较多;在用碱反萃、反萃液酸化浓缩时,将有大量氯化钠结晶析出,而难以与铂提纯衔接。

(5) TBP 对有机玻璃、聚氯乙烯(PVC)、增强聚氯乙烯(UPVC)等有腐蚀溶胀作用,加

上浓盐酸、氯气、王水的强腐蚀作用，设备材质问题较难解决，工业应用受到一定限制。

35.5.1.2　三辛基氧化膦(TOPO)

当用萃取剂(0.1 mol/L) - 甲苯(苯)，在料液 HCl 浓度为 3 mol/L、含 Pt5 × 10^{-3} mol/L、20℃、相比为1 的条件下萃取 Pt^{4+} 时，测出不同氧化膦对 Pt^{4+} 的分配比为：三已基氧化膦 5.60、三庚基氧化膦 3.55、三辛基氧化膦 0.83、三壬基氧化膦 6.95、三癸基氧化膦 29.50、二己基辛基氧化膦 18.6、二辛基庚基氧化膦 7.1、二辛基己基氧化膦 11.2、三(乙基环己烷基)氧化膦 79.0、三(乙基苯)氧化膦 95.0、三异戊基氧化膦 20.5。

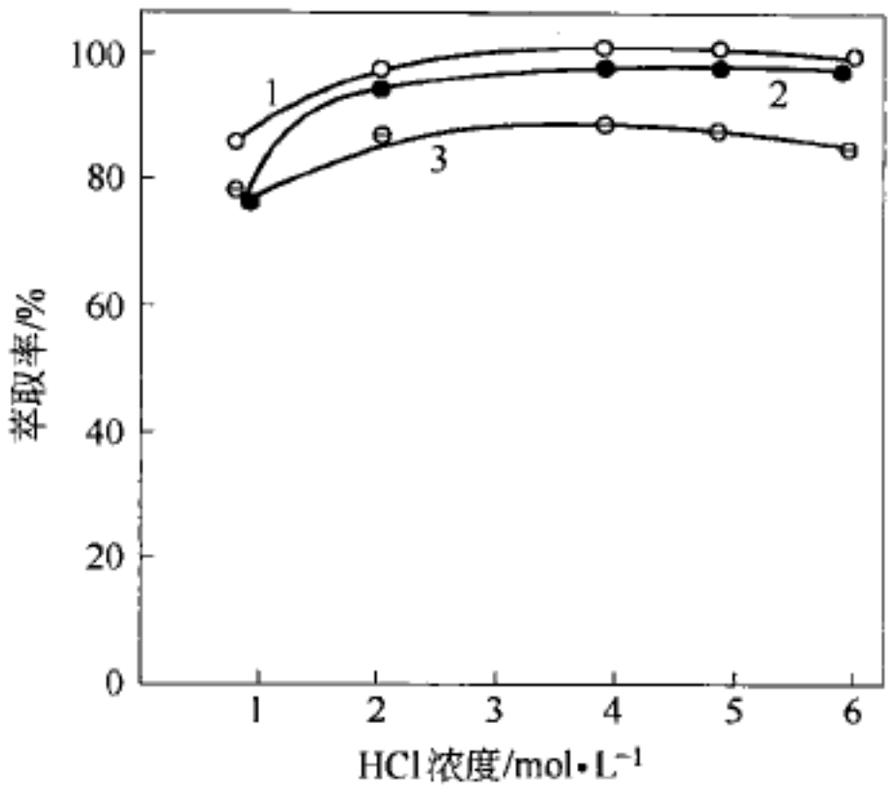


图 35-41　0.4 mol/L TOPO 萃取 Pt^{4+} 的萃取率与盐酸酸度的关系

1—Pt^{4+}(Cl_2 存在)；2—Pt^{4+}(氢醌存在)；3—Pd^{4+}(Cl_2 存在)

0.4 mol/L TOPO 萃 Pt^{4+} 时，萃取率与 HCl 酸度的关系见图 35-41。在 4 ~ 5 mol/L HCl 介质中，TOPO 可定量萃取 Pt^{4+}；Ir^{4+} 的萃取、反萃与 Pt^{4+} 相似。当有还原剂存在时，Pt^{4+} 被还原为 Pt^{2+}，萃取率下降。可通过控制价态和配合物状态，用 TOPO 进行 Pt^{4+} 和 Rh^{3+}、Ir^{4+} 和 Rh^{3+} 的分离。

35.5.1.3　三烷基氧化膦(TRPO)

酸度对三烷基氧化膦(TRPO)萃取分离 Pt^{4+} 的影响，见图 35-42 和图 35-43。以二甲苯、乙基苯、磺化煤油、TBP 为稀释剂，铂的一级萃取率均大于 99.8%，分配比大于 5 × 10^2；10% ~30% 的 TRPO 对含 Pt 2.31 ~9.25 g/L 的料液萃 Pt 时，Pt 萃取率高于 99.8%；30% TRPO 的萃铂饱和容量为 30 g/L。

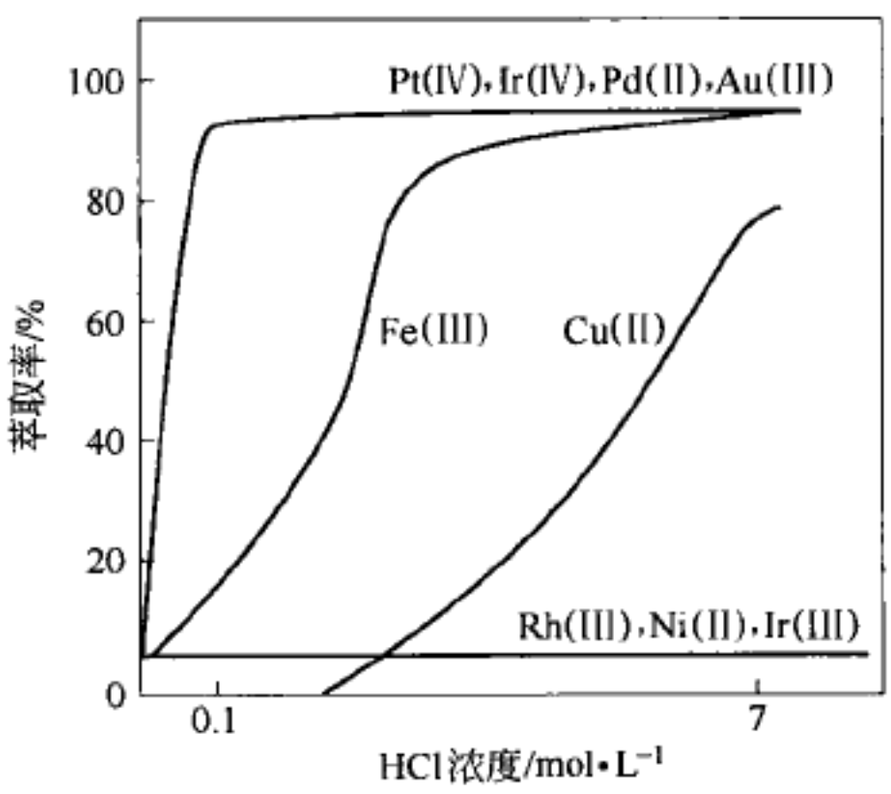


图 35-42　盐酸酸度对三烷基氧化膦萃取分离铂的影响

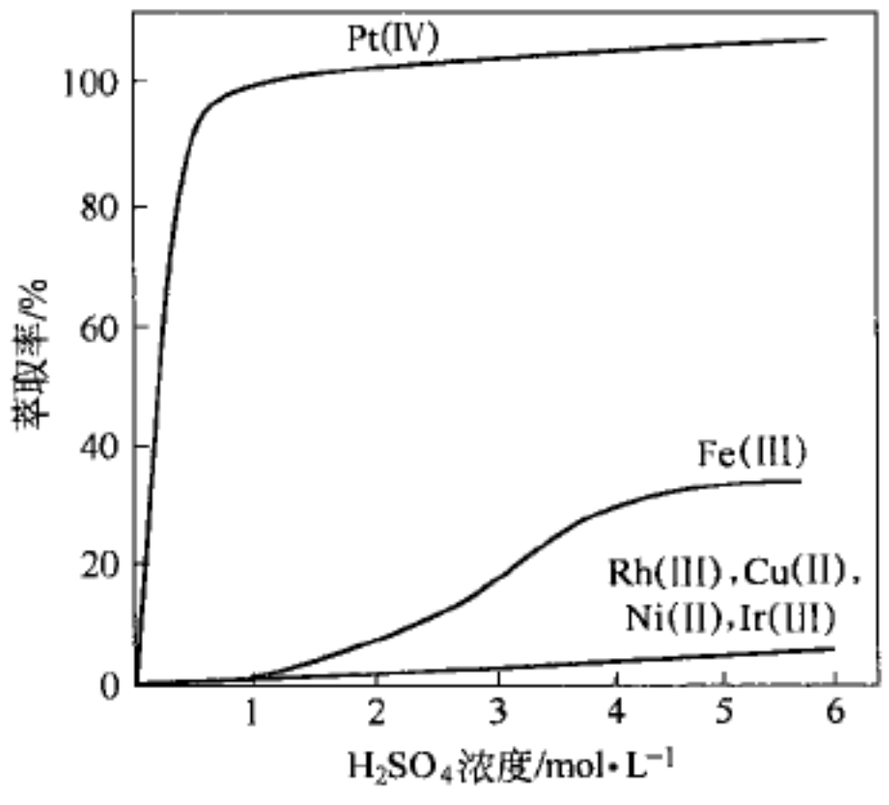


图 35-43　硫酸酸度对三烷基氧化膦萃取分离铂的影响

锇、钌蒸残液分离金、钯后的溶液，成分(g/L)为：Pt 4.63、Pd 1.70、Rh 0.41、Ir 0.41、Cu 1.67、Fe 1.60、Ni 7.00，HCl + H_2SO_4 酸度为 1 ~5 mol/L，加还原剂将 Ir^{4+} 还原为 Ir^{3+}。用 10% TRPO 在 ϕ34 mm 间隙式微型离心萃取器上 6 级逆流萃取，流量控制在 45 ~50 mL/min

范围内,处理 3 批共 25 L 料液,负载有机相用同酸度的酸洗涤,Cu、Fe 洗脱率为 100%,铂洗脱率为 1.3% ~2.5%(洗水中含铂量占原液的 1.88%),铂平均萃取率为 99%;用 0.5% ~1% 氢氧化钠或碳酸钠反萃,铂反萃率为 98%,直收率为 92.34%、总收率高于 98.1%,产品纯度达 99.94%。有机相夹带水相 0.25%,水相夹带有机相 0.008%。

35.5.1.4 烷基磷酸二烷基酯(P_{218})

P_{218}萃铂时,酸度对萃取率的影响见图 35-44 和图 35-45。在 3 mol/L HCl 中,Pt^{4+}与 Rh^{3+}、Ir^{3+}的分离系数大于 10^3。萃取剂浓度为 30% 时,Pt、Ir 萃取接近平衡;50% 时基本达到平衡。当酸度大于 2 mol/L 时,Pt、Ir 的萃取率皆高于 90%。用 30% P_{218} - 磺化煤油萃取时,达平衡的时间为:Pt^{4+} 5 min、Ir^{4+} 1 min(时间延长,萃取率下降)。

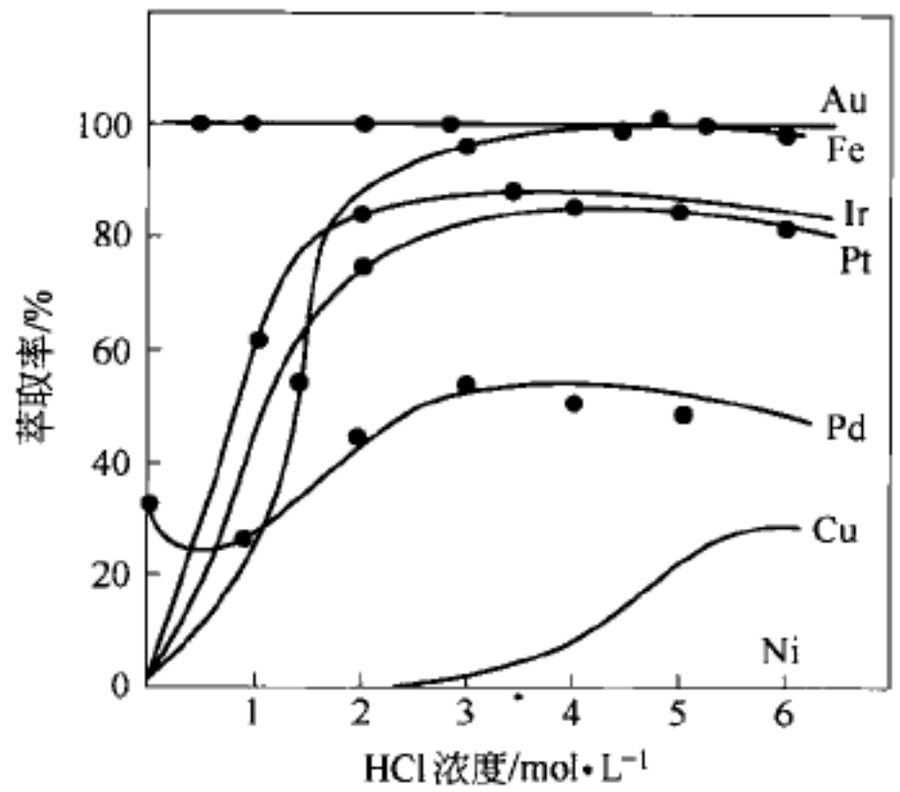


图 35-44 P_{218}萃取 Pt^{4+} 时萃取率与盐酸浓度的关系
(条件:30% P_{218} - 磺化煤油,金属质量浓度 1.0 g/L,温度 30℃,时间 30 min)

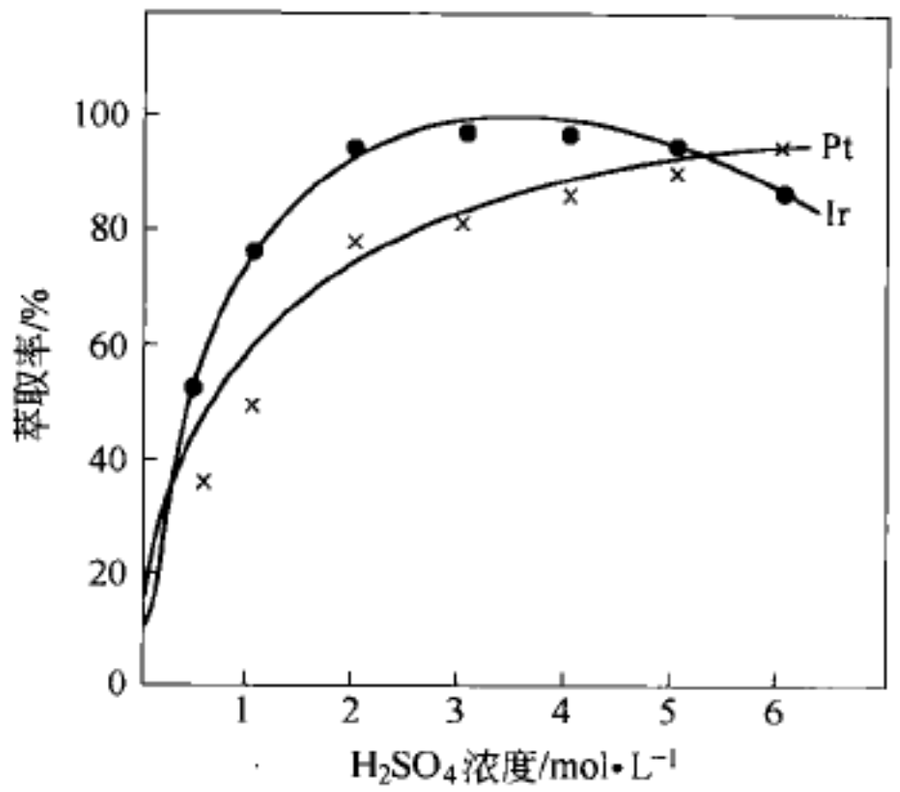


图 35-45 P_{218}萃取 Pt^{4+} 时萃取率与硫酸浓度的关系
(条件:30% P_{218} - 磺化煤油,金属质量浓度 1.0 g/L,温度 30℃,时间 30 min)

稀释剂对 P_{218}萃 Pt^{4+} 的影响程度为:煤油 > 正十二烷 > 二乙苯 > 二甲苯 > 苯;对萃 Ir^{4+} 的影响程度为:二甲苯 > 煤油 > 二乙苯 > 苯。P_{218}(30%) - 磺化煤油萃 Pt^{4+} 的饱和容量为 23 g/L。各种酸度下,加入盐析剂都能使 Pt、Ir 萃取率稍有提高、温度影响较小。抗坏血酸(0.5%) - HCl(3 mol/L)可定量反萃铱,1 min 达平衡;用 1% 氢氧化钠反萃铂,反萃率达 95%。

某冶炼厂锇、钌蒸残液分离金、钯后的溶液,成分为(g/L):Pt 2.31、Pd 0.0036、Rh 0.134、Ir 0.12、Cu 2.50、Fe 0.0024、Ni 1.27,酸度为 2.88 mol/L($HCl + H_2SO_4$),用还原剂将 Ir^{4+} 还原为 Ir^{3+}。以 P_{218}(60%) - 异辛醇(5%) - 煤油在混合澄清槽(混合室 55 mm × 35 mm × 55 mm,澄清室 100 mm × 50 mm × 145 mm,搅拌转速 430 ~460 r/min)进行 4 级逆流萃取(相比为 1);用 1 mol/L HCl 2 级洗涤(相比为 5)、水 1 级洗涤(相比为 5),Na_2CO_3(1% ~2%) - EDTA 逆流反萃 4 级(相比为 3)。萃余液含铂 0.000x ~0.00x g/L,铂萃取率高于 99.9%。用 3 级洗涤除去有机相中的少量 Rh、Ir 和大量贱金属,以提高反萃液纯度,反萃率为 99%,Pt 直收率为 95%,总收率高于 98%,产品纯度达 99.99%。反萃液中铑、铱含量极少,$m_{Pt}:m_{Rh}=440$、$m_{Pt}:m_{Ir}=50000$,即铂与铑、铱分离地较彻底,铑、铱基本留在铂萃余液中,

不会造成铑、铱分散。

35.5.2　含氮类萃取剂

35.5.2.1　胺类萃取剂萃取分离贵金属的规律

含氮萃取剂主要是胺类萃取剂，即 NH_3 上的氢被取代基取代的产物，按取代的数目分为伯胺、仲胺、叔胺、季铵盐。它先与水相的酸平衡，形成铵阳离子和铵盐离子对，然后萃取贵金属（M 代表被萃金属，Y 代表配阴离子）：

$$R_xN_{(O)} + H_3O^+_{(A)} \rightleftharpoons R_xNH^+_{(O)} + H_2O_{(A)} \quad (x = 1 \sim 4)$$

$$R_xNH^+_{(O)} + Y^-_{(A)} \rightleftharpoons R_xNH^+ \cdot Y^-_{(O)}$$

萃取机理可分为：内配位机理 $2R_xNH^+ \cdot Y^-_{(O)} + MY^{2-}_{6(A)} = [(R_xNH)_2MY_4]_{(O)} + 4Y^-_{(A)}$；离子交换机理 $2R_xNH^+ \cdot Y^-_{(O)} + MY^{2-}_{6(A)} = [(R_xNH)_2MY_6]_{(O)} + 2Y^-_{(A)}$。

其中，伯胺主要是内配位机理，仲胺两种都有，叔胺、季铵盐主要是离子交换机理。按内配位机理萃取，速度慢、难反萃；按离子交换机理萃取时，则反之。

胺类萃取剂可萃取呈配阴离子状态（MY_x^{n-}）的所有金属。对贵金属萃取的主要影响因素是：

（1）对同金属氯配合物，低价（平面正方形）比高价（八面体）易萃取，配合物电子构型 d^8 比 d^6 易萃取。一般情况下，萃取速度为：$PdCl_4^{2-}$（d^8，平面正方形）很快，$AuCl_4^-$（d^8）、$PdCl_6^{2-}$（d^6）、$IrCl_6^{2-}$（d^5）快，$PtCl_6^{2-}$（d^6）、$IrCl_6^{3-}$（d^6）、$RhCl_6^{3-}$（d^6）慢。

（2）烷基（R）数不同则萃取机理不同，阴离子交换速度比配合物内配位基交换速度快。因此，萃取能力顺序为：季铵盐 > 叔胺 > 仲胺 > 伯胺；而选择性则相反。通常 $\lg D_{PMS}$ 与 $\lg c(Am)$ 呈直线关系，即分配比随胺浓度的增加而增大。

（3）能和胺类萃取剂形成氢键的稀释剂（如氯仿、醇类和脂肪酸）将降低萃取剂的有效浓度，因此，应选用介电常数高的稀释剂，如含芳烃或以烷烃为主的各种石油精炼产品。

（4）多数贵金属的分配比随 Cl^- 浓度的增加、SO_4^{2-} 浓度的降低而减小。

（5）多为放热反应，即 $\Delta H^\ominus_{298} < 0$，温度升高，$D_{PMS}$ 降低。

在胺类萃取剂中添加另一类萃取剂（如含磷类）萃取贵金属时，分配比将大于单一萃取体系，这被称为协同效应，并随磷类 Lewis 碱性的增加而增加，即氧化磷 > 次磷酸酯 > 磷酸酯，如 TOPO > TBP > TPhP。但添加醇、煤油、亚砜等有机物将降低分配系数，常见的顺序是：异癸醇 > MiBK > DBSO，应用中应予以注意。

萃取中应注意避免产生第三相，主要措施有：

（1）选择对胺溶解度大的稀释剂（如 N_{235} 宜用芳烃）或加高碳醇作助溶剂（如用 N_{235} - 煤油时）。

（2）不同无机酸根对胺（如叔胺）萃取时产生第三相的趋向为：$(R_3NH)_2SO_4 > R_3NH \cdot HSO_4 > R_3NH \cdot HCl > R_3NH \cdot HNO_3$，故应尽量降低 SO_4^{2-}、HSO_4^- 等大阴离子的浓度。

（3）有的萃合物的溶解度与酸度有关，如叔胺萃取铂的萃合物在高酸度时溶解度小，为避免产生第三相，应在低酸度下萃取。

（4）有机相中有两种离子缔合物同时存在时易产生第三相，如 N_{235} 萃铂，当萃取过程中共存 $R_3NH \cdot HCl$ 和 $(R_3NH)_2PtCl_6$ 时，将出现第三相，但随着 $R_3NH \cdot HCl$ 几乎全部生成

$(R_3NH)_2PtCl_6$，则第三相随之消失。

（5）温度升高，有机溶剂互溶度增加，不易出现第三相。

胺负载有机相中贵金属的反萃方法，见表 35-10。

4 种典型胺类萃取剂萃铂时的分配系数与 HCl 酸度的关系，见图 35-46。

表 35-10 不同反萃剂从胺负载有机相中反萃贵金属的效果

反萃剂种类	反萃剂	Au^{3+}	Pt^{4+}	Pd^{2+}	Ir^{4+}	Rh^{3+}
酸	HCl	不完全	不完全	不完全	不完全	不完全
碱	NH_3H_2O	完全	形成氨配合物	形成氨配合物	$Ir^{4+} \rightarrow Ir^{3+}$	形成氨配合物
碱	NaOH	形成氢氧化物	完全	完全	完全	完全
阴离子交换	$HClO_4$	慢	完全	不完全	不完全	不完全
配合	Tu	不完全	不完全	不完全	不完全	不完全
还原	还原剂	完全	完全	完全	不作用	不完全

35.5.2.2 三正辛胺(TOA)

三正辛胺属于叔胺，萃取贵金属的次序为：$Pt^{4+} > Pt^{2+} \approx Pd^{2+} > Ir^{3+} \approx Rh^{3+}$（见图 35-47）。

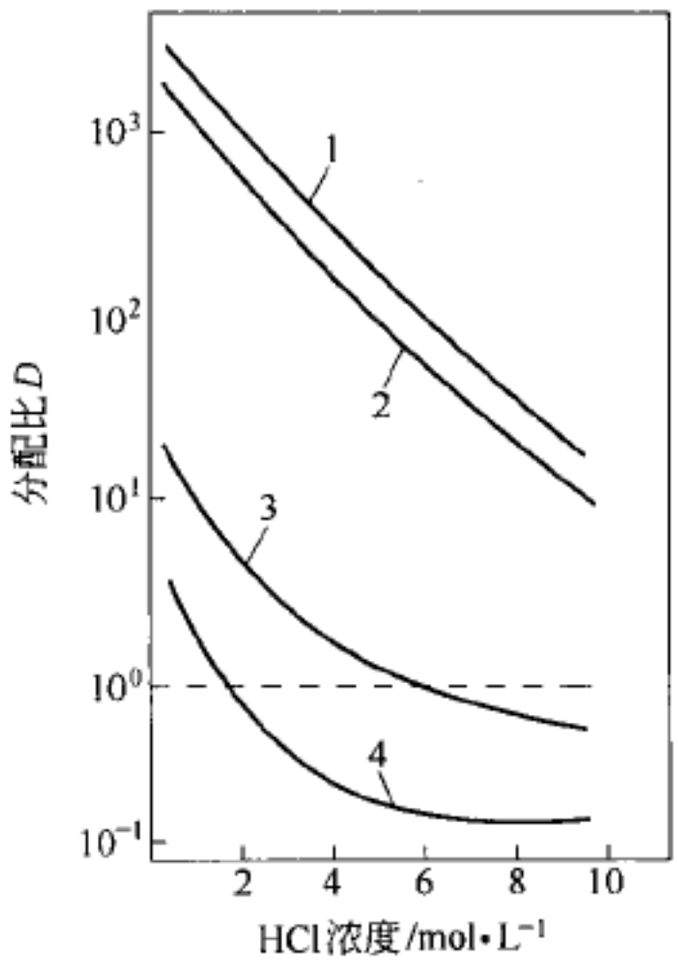


图 35-46 4 种典型胺类萃取剂萃取铂时的分配系数与 HCl 酸度的关系

1—Aliquant－336；2—Alamine－336；3—Amberline LA－2；4—Amberline LA－2

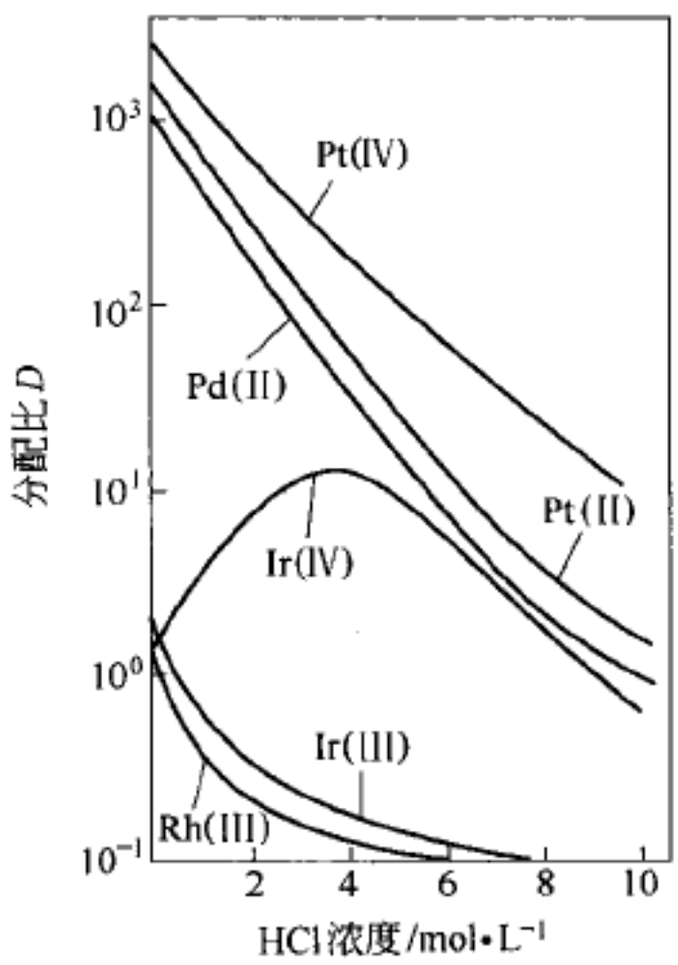


图 35-47 TOA 萃取分离贵金属的分配系数与 HCl 酸度的关系

高酸度下，贱金属 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+} 也有部分被萃取。HCl 浓度为 3～4 mol/L 时，Ir^{4+} 分配系数最大；HCl 浓度大于 5 mol/L 时，Ir^{4+}、Pd^{2+} 分配系数曲线几乎重合。说明 TOA 萃取铱主要取决于氧化态，Ir^{4+} 可被萃取，Ir^{3+} 不被萃取；同时，还取决于料液酸度，HCl 浓度为 3～4 mol/L 时 Ir^{4+} 的萃取率最高，而 HCl 浓度小于 1 mol/L 或大于 7 mol/L 时萃取率最低。所以用三正辛胺萃取分离铂时，应预先分离 Au^{3+}、Pd^{2+}，将 Ir^{4+} 还原为 Ir^{3+}，在低酸度下萃取，以减少贱金属的共萃。

英国 Royston 的 Matthey-Rustenberg 精炼厂已将 TOA 萃取分离铂应用于生产。萃取在 3 mol/L HCl 中进行，用稀酸洗去共萃的贱金属，用强酸（如 HCl、$HClO_4$）或强碱（如 NaOH、Na_2CO_3）溶液反萃铂，铂萃取率达 99.99%。

Alamine336（$C_8 \sim C_{10}$）与 TOA 性质相似，其萃铂等温线见图 35-48。三异辛胺（TiOA）可在 0.1 ~ 6 mol/L HCl 中定量萃取 Au^{3+}、Pt^{4+} 和 Pd^{2+}（见图 35-49），而在 1 ~ 4 mol/L HCl 内几乎不萃取 Rh^{3+}、Ir^{3+}，因此可用于使其相互分离。

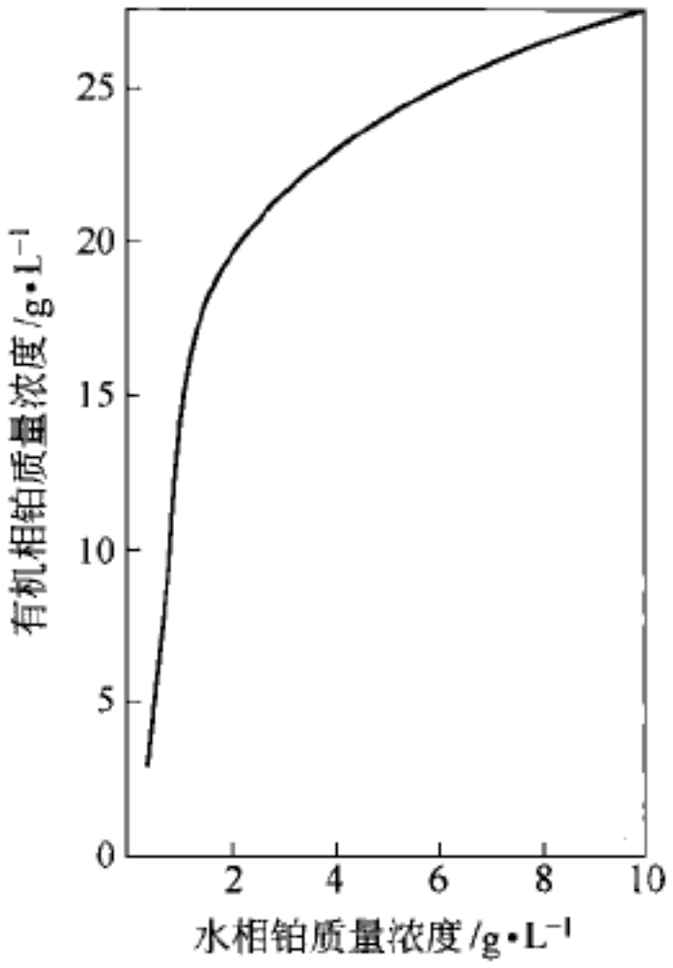


图 35-48　Alamine336（25%）-煤油从 1 mol/L HCl 中萃取铂的萃取等温线

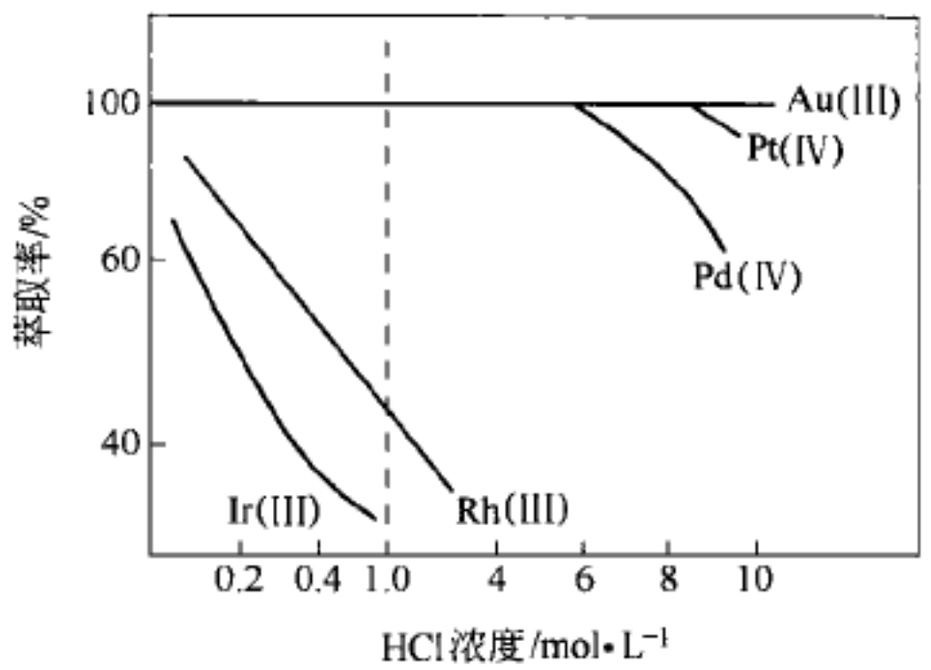


图 35-49　三异辛胺萃取贵金属的萃取率与 HCl 酸度的关系

35.5.2.3　三烷基胺（N_{235}、7301）

N_{235} 或 7301 是国产三烷基混合叔胺，昆明贵金属研究所和金川有色金属公司合作，对 N_{235} 萃取分离铂进行了大量研究，主要结果归纳如下。

A　基本萃取性能

等摩尔系列法、斜率法及紫外 - 可见光谱分析证明，pH = 2 时，7301 萃铂属于离子交换机理，即 $2R_3NHCl_{(O)} + PtCl_{6(A)}^{2-} \rightleftharpoons (R_3NH)_2^+PtCl_{6(O)}^{2-} + 2Cl_{(A)}^-$。

水相酸度对 N_{235} 萃取铂的影响见图 35-50。在 0.1 ~ 2.0 mol/L 范围内，铂萃取率高于 99%，且随酸度增大而下降。因此，应在低酸度下萃取铂，并可减少 Ir 和 Fe、Se、Te 等贱金属的共萃。

为避免产生第三相并增加萃合物在有机相中的溶解度，常需加入改性剂（如长碳链脂肪醇、脂肪酸、烷基酚、TBP、MIBK 等）。萃铂时常用的改性剂有正辛醇、异辛醇、混合醇（$C_7 \sim C_9$）、β - 支链伯醇（A1416）等，其中混合醇（$C_7 \sim C_9$）最常用。

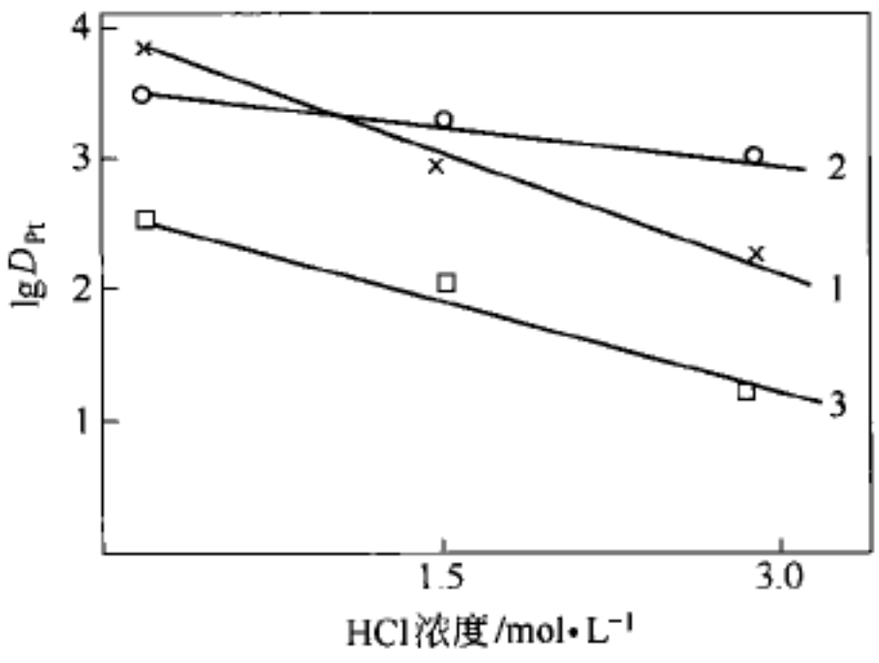


图 35-50　N_{235} 萃取分离铂时 lgD_{Pt} 与 HCl 酸度的关系

1—N_{235}（10%）- 二乙苯；

2—N_{235}（7%）- ROH（46%）- 正十二烷；

3—N_{235}（8%）- 异辛醇（25%）- 正十二烷

当料液中 Pt 质量浓度为 2～9 g/L、有机相中 N_{235} 质量分数为 3%～6% 时，Pt 萃取率高于 99.5%。若 N_{235} 浓度过大，Ir 和 Fe、Se、Te 的共萃率增加。

N_{235} 可有效萃取 Pt^{4+}、Pd^{2+}、Au^{3+}、Ir^{4+}、Fe^{3+} 和部分 Rh^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+} 等，故萃取分离铂时，应先分离 Pd^{2+}、Au^{3+}，并将 Ir^{4+} 还原为 Ir^{3+}（因在复杂料液中很难完全还原，故较难有效分离），并尽量在低酸度下萃取，以减少 Fe、Se、Te 等贱金属的共萃。

负载有机相中的铂可用 NaOH、Na_2CO_3、$NaHCO_3$、高氯酸、硫氰酸钠等反萃，以 NaOH 的综合效果最好，但当共萃 Pd、Fe、Se、Te 时，易水解生成氢氧化物或碳酸盐而影响分相。

B N_{235} 萃取分离铂

N_{235} 萃取分离铂经过实验室小型试验、扩大试验和半工业试验，半工业试验的工艺流程见图 35-51。

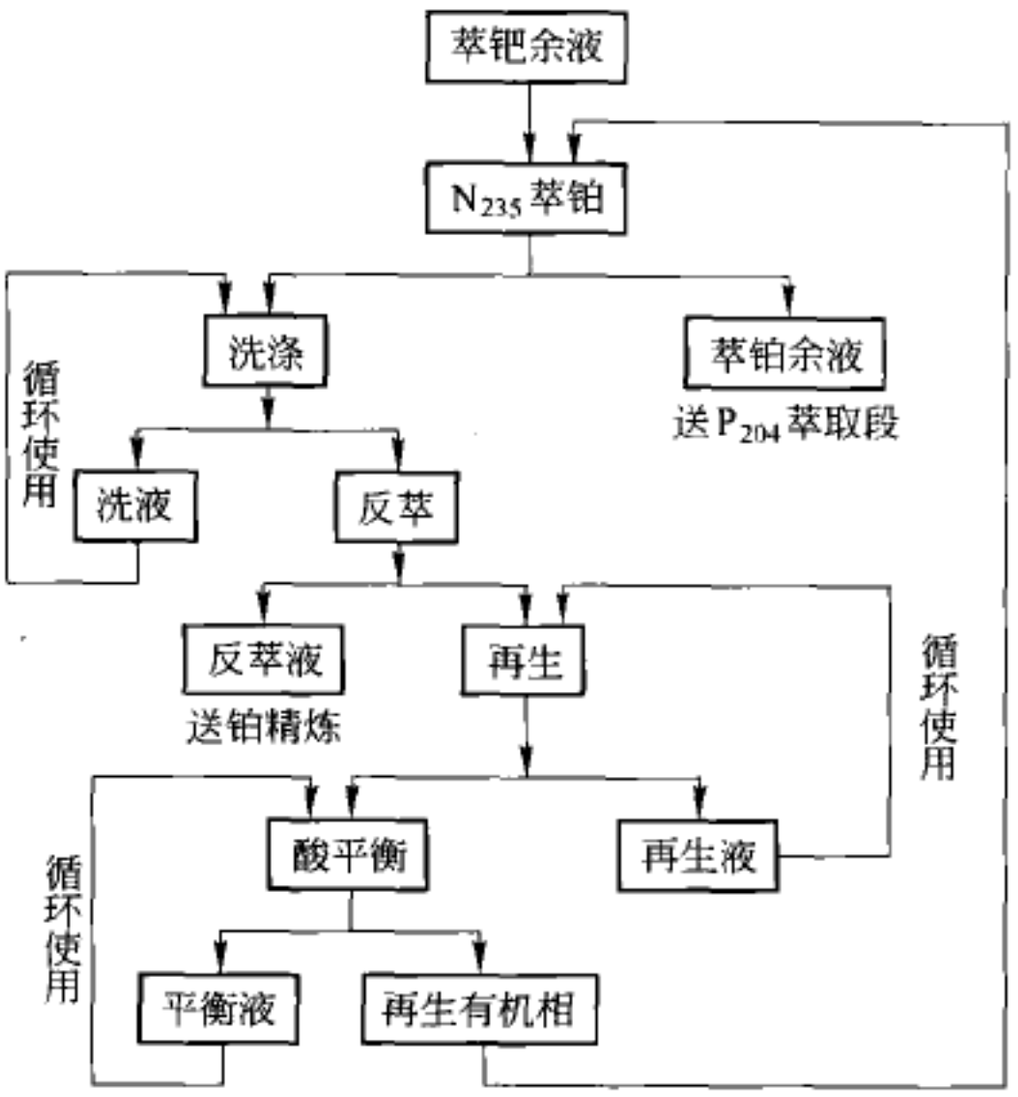


图 35-51 N_{235} 萃取分离铂的半工业试验原则工艺流程

试料为锇、钌蒸残液，先经 DBC 萃金后，分为：(1) 料液 A，用 PSO－Ⅱ萃钯，所得余液酸度为 0.7～0.9 mol/L，直接用于萃铂；(2) 料液 B，用 S_{201} 萃钯，所得余液酸度为 2～3 mol/L，用 NaOH 调至 0.4～1 mol/L。

萃取剂为叔胺 N_{235}（工业品），添加剂为脂肪醇 ROH（工业品），稀释剂为正十二烷（$C_{12}H_{26}$）（工业品），主要试剂为氢氧化钠、盐酸、氯化钠等。

C 料液 A 的 PSO－Ⅱ萃钯余液半工业试验结果

(1) 锇、钌蒸残液经 DBC 萃金、PSO－Ⅱ萃钯后，成分（g/L）为：Pd 0.004～0.05、Pt 0.71～2.81、Rh 0.21～0.38、Ir 0.12～0.35、Ni 1.68～6.08、Cu 1.54～5.2、Fe 0.72～1.76、Au 0.0021～0.0026（共 12 批，前 10 批因 Sb 干扰，分析结果偏高，为 0.013～0.038）。萃钯前，酸度为 2～3 mol/L，用 NaOH 调至 1.0～1.25 mol/L；萃钯洗水并入萃余液后，酸度降至 0.7～0.9 mol/L，体积膨胀 1.52 倍。

(2) 萃铂有机相含 8% 的 N_{235}，萃取时液流顺畅、分相快、界面清晰。前 8 批萃余液含 Pt

0.002 ~0.03 g/L,平均萃取率达 99.18%;后 4 批萃余液含 Pt 0.002 ~0.06 g/L,平均萃取率达 99.04%。洗液循环使用未见异常现象及金属积累,12 批洗液中 Pt 的平均分配率仅 0.09%;再生液、平衡液中 Pt 的分配率分别为 0.27%、0.006%,均可循环使用。有机相中的 Pt 占投入量的 0.4%,运行 12 批,有机相循环 21 次,返回使用时萃取性能不变。用稀 NaOH 溶液反萃,分相快(表面虽有少量黑色泡沫层,但不影响正常分相),反萃率近 100%。

(3) 其他成分走向。94.9% Rh、68.1% Ir 留在萃 Pt 余液中,Rh、Ir 在洗液和反萃液中的分配率分别为 0.54%、1.91% 及 1.87%、16.75%。洗液中的少量 Rh、Ir 可置换回收,反萃液中的 Rh、Ir 在 Pt 提纯时水解回收。Fe、Cu、Ni 在萃取洗液、铂反萃液中的分配率分别为:0.85%、0.20%、0.17% 及 0.66%、0.26%、0.033%。反萃液中 Pt 与 Fe、Cu、Ni 的含量之比分别为:805:1、2142:1、2066:1,具有较高的选择性。

(4) 反萃液过滤、酸化、浓缩、通氯氧化、用饱和 NH_4Cl 沉淀铂铵盐(平均沉淀率为 94.77%),经典方法可提纯至 99.99%,直收率为 82.52%,总收率近 100%。铂萃取全过程直收率高于 98%。

D 料液 B 的 S_{201} 萃钯余液半工业试验结果

(1) 锇、钌蒸残液经 DBC 萃金、S_{201} 萃钯后,用 NaOH 调整酸度至 0.4 ~1 mol/L,平均成分为:Pd 0.006 g/L、Au 0.0012 g/L、Pt 4.18 g/L、Rh 0.41 g/L、Ir 0.37 g/L。

(2) 因料液含铂较高,萃铂有机相中 N_{235} 质量分数提高到 10% ~11%。前 4 批因脱胶预处理不严格,$NaClO_4$ 未彻底破坏,游离 ClO_3^- 竞萃影响 $PtCl_6^{2-}$ 萃取效果,使萃余液含铂高达 0.14 ~0.33 g/L,平均萃取率为 93.91%。后 4 批则严格按照条件,浓缩、加 HCl 破坏 $NaClO_4$、浓缩赶酸,控制料液酸度为 2.5 mol/L、电位 950 ~1000 mV,萃余液含铂降至 0.002 ~0.007 g/L,萃取率平均达 99.90%。最后两批 1 ~4 级的铂萃取率分别为:99.04%、99.17%、99.87%、99.91%;99.88%、99.94%、99.93%、99.97%。洗涤、再生、平衡分相迅速,界面清晰;洗液、再生液、平衡液中的铂,分别占投入量的 0.32%、0.19%、0.01%;洗液、再生液、平衡液经循环使用(有机相累积循环近 30 次)不影响萃取效果,无金属积累;再生有机相含铂 0.099 g/L,为铂投入量的 0.31%。铂的反萃前 3 批不正常,后 4 批料液经严格处理后,反萃正常,反萃率约 100%;反萃液中的铂量占投入量的 99.93%;最后两批 1 ~3 级反萃液中的铂浓度分别为:0.208 g/L、1.19 g/L、1.27 g/L、1.70 g/L、8.75 g/L、10.38 g/L。

(3) Rh、Ir 在萃铂余液、萃取洗水、反萃液中的分配分别为:Rh 94.66%、1.79%、5.52%,Ir 79.46%、1.64%、39%。

(4) 反萃液处理同前,铂纯度高于 99.99%,提纯回收率为 86.9%。整个工艺过程铂直收率为 83.34%,总收率为 97.28%。

通过半工业试验可得出以下结论:

(1) 萃取剂、改性剂、稀释剂皆为国产,供应充足、价格低廉。有机相对铂的萃取率高,而对 Fe、Cu、Ni 萃取甚微,具有较强的选择性。

(2) 铂的直收率、总收率高。反萃液用经典方法提纯,产品纯度不低于 99.99%。Rh 基本上留在萃铂余液中,有利于下一步处理;但 Ir 有一定分散,需进一步研究、解决。

(3) 萃取过程分相迅速、界面清晰,设计加工的有机玻璃萃取槽透明、易观察、易操作、无渗漏。该工艺已在金川冶炼厂建成投产。

可用于萃取分离铂的叔胺还有:Adogen364(C_9)、Adogen381(三异辛胺)、Adogen363(三

正癸胺)、三正庚胺、三异庚胺、甲基二辛胺、三正壬胺、三苄胺、三苯胺等。

35.5.2.4 季铵盐

季铵盐萃取分离铂纯属于阴离子交换过程,速度快,萃合物为$(R_4N)_2^+Cl_6^{2-}$。

酸度不高时,季铵盐萃取铂族金属的次序为:$Pt^{4+} > Pd^{2+} > Ru^{3+} > Ir^{4+} > Rh^{3+} > Ir^{3+}$,且对 Pt^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+}、Ru^{3+}很快建立平衡。季铵盐对 Pt^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+}、Ru^{4+}的萃取能力显著大于对 Ir^{3+}、Ru^{3+}、Rh^{3+},可用于它们之间的分离。

稀释剂对季铵盐萃取铂族金属的影响为:二氯乙烷 > 苯、甲苯 > 煤油 > 氯仿 > TBP > C_8 醇 > 脂肪酸($C_7 \sim C_9$) > 四氯化碳。在季铵盐中加入醇、脂肪酸、四氯化碳时,将降低 Pt、Pd 等铂族金属的分配比。

二甲基二烷基($C_{12} \sim C_{14}$)氯化铵在氯化物溶液中萃取贵金属的次序为:$Pt^{4+} > Pd^{2+} > Ru^{3+} > Ir^{4+} > Rh^{3+} > Ir^{3+}$,可用于它们的分离,如分离 Pt - Rh、Pt - Ru 时,Pt 纯度分别为 99.9%、99.95%。

二甲基烷基苄基氯化铵可定量萃取镍阳极泥氯化液中的铂、钯,如料液成分为:Pt 0.37 g/L、Pd 1.55 g/L、Rh 0.028 g/L、Ir 0.004 g/L、Ru 0.0157 g/L,经 6 级萃取(O/A = 1:6),萃余液成分为:Pt 0.9 mg/L、Pd 1.5 mg/L、Rh 24.8 mg/L、Ir 3.5 mg/L、Ru 10.6 mg/L。Pt、Pd 几乎完全被萃取,并可用 4 mol/L HNO_3 或 2 mol/L $HClO_4$ 反萃。

三烷基苄基氯化铵(7407)也可萃取分离 Pt^{4+}。水相 pH = 2 时,Pt 萃取率最高;pH、Cl^- 浓度的增加,都使 Pt 萃取率降低;增加萃取剂浓度,Pt 萃取率增高。按离子交换机理萃取,萃合物为$[R_3NCH_2C_6H_5]_2PtCl_6$。

三烷基甲基氯化铵 Aliquat336($C_8 \sim C_{10}$)萃铂,10 min 达到平衡,萃取率与铂浓度关系不大;反萃剂反萃铂能力的次序为:$NaClO_4$ > NaSCN > 硫脲 > $NaHSO_4$。

可萃取分离铂的季铵盐还有:N_{263}、7402、甲基三辛基氯化铵、四辛基氯化铵、四异辛基氯化铵、四已基氯化铵、二甲基辛基苄基四辛基氯化铵等。

35.5.2.5 氨基羧酸

仲胺 Amberlite LA -2 与氯乙酸反应的产物 $R_2N - CH_2 - COOH$ 可共萃 Pt、Pd,南非 Lonrho 精炼厂已将其用于工业生产。料液成分为:Pt 5 ~ 20 g/L、Pd 2 ~ 10 g/L、Rh 20 ~ 30 g/L、Ir 5 ~ 10 g/L、Os 5 ~ 10 g/L、Ru 50 ~ 70 g/L,Cu、Fe、Al、Ni 合计 10 g/L;酸度为 1 mol/L HCl。用 Amberlite LA -2(10%) - Solvesso150 在 ϕ75 mm × 6 m 的脉冲密封柱中萃取(一般 3 ~ 5 级),料液进入速度为 20 L/h,有机相进入速度控制在使有机相的容量为 Pt + Pd18 g/L。Pt、Pd 萃取率为 99.5% ~ 99.9%,萃取容量达 25 g/L,操作一般控制为 18 g/L。在柱中用 10 mol/L HCl(工业酸)反萃,相比为 1,反萃率可达 99%。反萃后有机相用水洗涤(可除去共萃的少量 Sn、Sb)后循环使用。

35.5.3 含硫类萃取剂

35.5.3.1 二正辛基亚砜(DOSO)

HCl 浓度小于 2 mol/L 时,DOSO 几乎完全不萃取 Pt^{2+};当 HCl 浓度降至 0.1 mol/L 时,甚至长达 30 min 仍不萃取;但可定量萃取钯。HCl 浓度大于 2 mol/L 时,铂萃取率随 DOSO 浓度的减小、温度的升高而降低,萃 Pt^{2+} 饱和容量为 7.12 g/L,萃取属于铵盐机理,萃合物为

$[PtCl_2(DOSO)_2]\cdot[(DOSO\cdots H)H_2O]Cl$。

35.5.3.2　二异辛基亚砜(DIOSO)

二异辛基亚砜(DIOSO)与二(2-乙基已基)亚砜(DEHSO)的结构极其相似,都可在低酸度下萃 Pd^{2+},或在高酸度下共萃 Pd^{2+}、Pt^{4+}(见图35-52)后再分别反萃,已用于从废铂催化剂(成分为Pt 0.443%、Sn 0.31%、Cl 1%、C 5%)中回收铂。

废催化剂在500~600℃时焙烧3~4 h,用 $HCl-H_2O_2$ 溶解,溶液含Pt 0.4432 g/L、Al 50 g/L;用DIOSO(30%~40%)-磺化煤油共萃Pt、Sn(相比为1,1 min),4 mol/L HCl洗涤(相比为1),0.1 mol/L HCl反萃铂(相比为1,1 min)。萃余液含铂0.0019 g/L,萃取率为99.96%,反萃率为99%,实收率为97.7%。有机相用15%酒石酸洗锡(相比为1,10 min,2级)、水洗2级后返回使用。

35.5.3.3　石油亚砜(PSO)

石油亚砜(PSO)在低酸度下可萃钯,使其与铂分离;高酸度时可共萃铂、钯(见图35-53)。

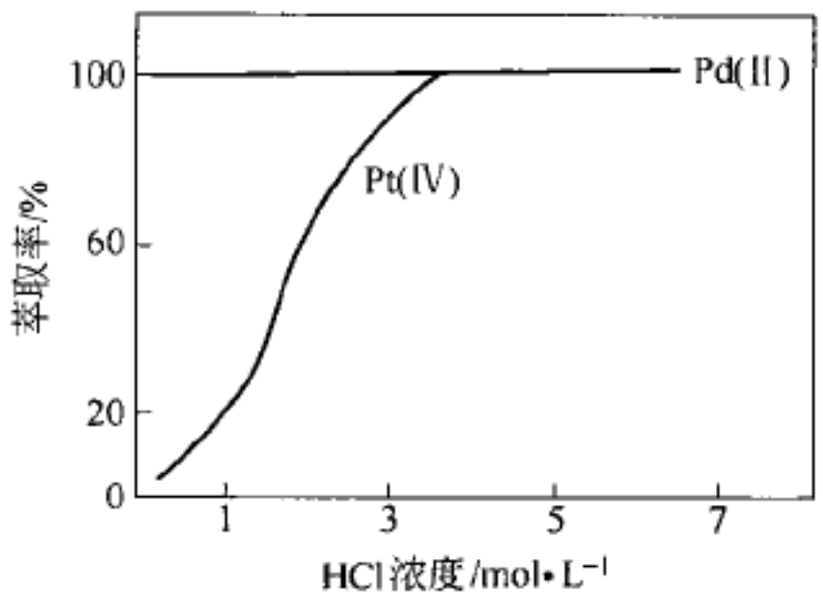


图35-52　酸度对DIOSO萃取分离铂的影响

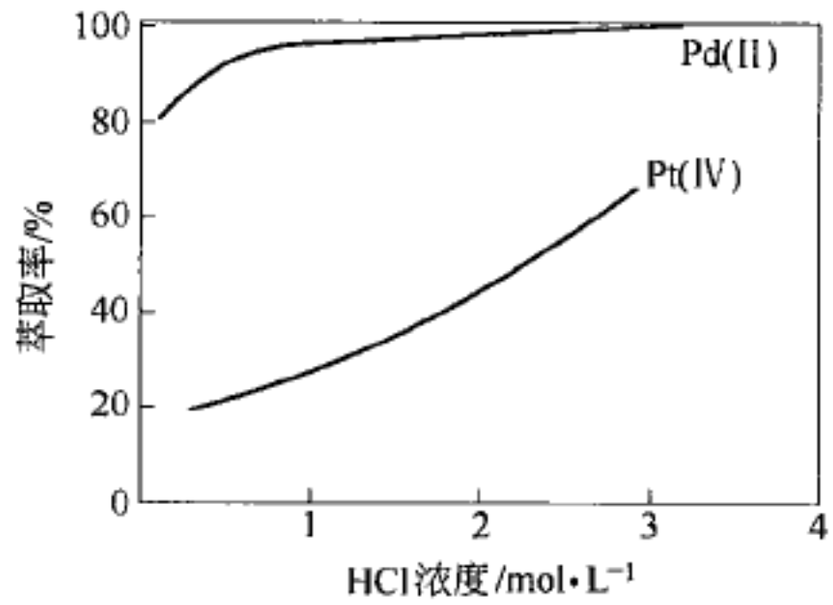


图35-53　酸度对石油亚砜萃取分离铂的影响

35.5.4　螯合萃取剂

Lix26、Kelex100、TN1911、TN2336等螯合萃取剂可共萃铂、钯。

总之,含磷、硫、氮类萃取剂皆可萃取铂,但目前有工业应用价值的是含磷类和胺类。从已分离Au、Pd后的溶液中萃取分离铂,目前的最佳萃取剂是叔胺,这也是胺类中研究、应用最成熟的萃取剂,已在工业生产中应用。

35.6　铑、铱的萃取

35.6.1　铑、铱溶液的预处理

矿物原料中,铑、铱通常是作为次要组分和其他贵金属、贱金属共生,当用萃取法分离金、钯、铂后,溶液中的铑、铱浓度往往仍然很低,特别是一些组成复杂的含铑、铱溶液,用萃取法直接分离铑、铱通常效果不好。因此,需要先用萃取、离子交换等方法分离贱金属杂质。分离后的溶液往往含有还原性杂质(如 S_{203}、S_{201} 等),常用氧化水解法沉淀,得到铑、铱水解渣,再用 HCl/Cl_2 溶解得到富铑、铱溶液。由于金、铂、钯等贵金属在铑、铱富集的同时也得到富集,因而往往需要再次分离金、钯、铂及贱金属,得到铑、铱含量较高的富集液,才可以作为铑、铱分离的料液。

35.6.1.1 二(2 - 乙基己基)磷酸(P_{204})萃除贱金属及富集铑、铱

P_{204}(HDEHP)对多数硬酸金属离子有很强的萃取能力,特别是对 Fe、Cu、Ni、Co 的萃取效果很好,分相清晰,萃取率高(综合效果优于 7804、P_{507})。P_{204}萃取时 pH 值与贱金属萃取率的关系,见图 35-54。pH = 1.5 时,Fe 被完全萃取;pH = 4 时,Cu 可被完全萃取;而 Co、Ni 在 pH = 5.5 ~ 6 时才能萃完。用 P_{204}(30%) - 正十二烷有机相,当皂化率为 35% ~ 75% 时,Cu、Fe 萃取率均大于 99.9%;对 Ni、Co,则以 50% ~ 60% 的皂化率为宜,根据分相情况,选用皂化率为 60%。

将料液蒸至近干,用 0.1 mol/L HCl 稀释溶解,然后直接萃取或调 pH ≈ 1(用 40% NaOH),萃取效果相似;通 Cl_2 处理料液,可适当降低 Rh、Ir 在贱金属中的分布。

随料液中 Cl^-、SO_4^{2-} 浓度增加,Co^{2+}、Ni^{2+} 分配比迅速下降;氯酸钠质量浓度小于 1 g/L 时,对贱金属分配比的影响可以忽略。如 NaCl 浓度为 1 mol/L、pH = 1 ~ 2 的料液,通 Cl_2 10 min,回流或煮沸 1 h,用 P_{204}(0.6 mol/L) - 异辛胺(皂化率 80%)萃取,贱金属除去率为:Fe 100%、Cu 99%、Co 97.5%、Ni 93.7%,Pt、Pd、Rh、Ir 损失率分别小于:0.3%、1.5%、0.4%、0.1%。

负载有机相用 NaCl 水溶液 3 级洗涤,用 HCl 6 级反萃,Rh、Ir 在洗水中的分配率分别小于 3.88%、3.75%;皂化率为 60% 时,则分别为 1.34%、3.08%。

P_{204}萃取预处理半工业试验的原则工艺流程,见图 35-55。锇、钌蒸残液经 DBC 萃金、S_{201}萃钯、N_{235}萃铂后,贱金属浓度为铑、铱总浓度的 20 ~ 24 倍。用皂化的 P_{204} - 3 号溶剂经过 5 级萃取,料液中的贱金属平均质量浓度从 Fe 1.83 g/L、Cu 4.27 g/L、Co 2.82 g/L、Ni 4.38 g/L 分别降至 Fe 0.014 g/L、Cu 0.009 g/L、Co 0.325 g/L、Ni 1.48 g/L,萃取率分别为:Fe 99.2%、Cu 99.8%、Co 87.6%、Ni 66.1%。Ni、Co 萃取率偏低的原因主要是 Fe、Cu 优先被萃,P_{204}皂化率降低,萃余液 pH 值达不到萃 Co、Ni 的要求;被萃取的 Ni、Co 可能被水相中的 Fe、Cu 置换;同时,料液中硫酸钠、氯化钠浓度过高也是原因之一。Rh、Ir 分散率分别为:洗水中 0.99%,1.06%,反萃液中 2.02%,3.01%。

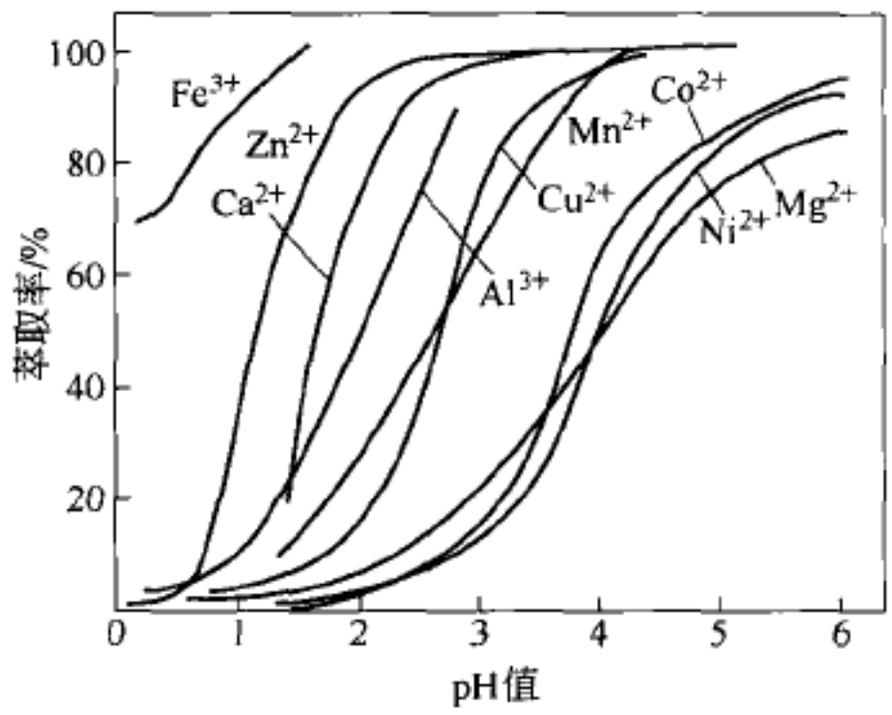


图 35-54 P_{204}萃取时 pH 值对贱金属萃取率的影响

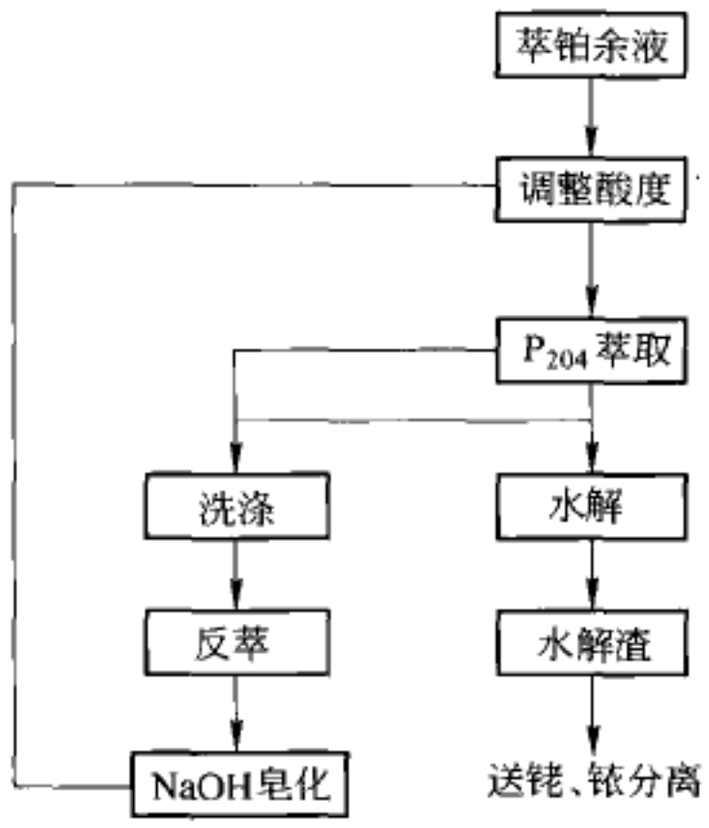


图 35-55 P_{204}萃取预处理半工业试验的原则工艺流程

萃余液采用氧化水解(分散率为 Rh 0.38%、Ir 1.3%),水解渣($HCl - Cl_2$)溶解得富铑、铱溶液,Rh、Ir 的质量浓度分别提高到 6.6 ~ 11.95 g/L、3.37 ~ 11.47 g/L;与贱金属的比值

由原来的1:(20~24)提高到1:(2~3),富集近10倍。同时,Au(0.03~0.188 g/L)、Pd(0.06~3.31 g/L)、Pt(0.32~5.38 g/L)和贱金属也一起富集,需要再次分离。在强化萃取条件后,可使总收率达:Rh 97%、Ir 95%。

此外,三氯甲烷可在pH=4~11时定量萃取Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}与铜试剂(NaDDC)生成的配合物,而Os^{4+}、Rh^{3+}、Ir^{4+}与NaDDC反应很慢,即使长时间接触也不能反应完全,可用于从Os^{4+}、Rh^{3+}、Ir^{4+}溶液中萃取除去微量的贱金属杂质。四氯化碳可在pH=2~10时,定量萃取Fe^{2+}、Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}与二乙基氨荒酸二乙基季铵盐(DDDC)生成的配合物,而Pt^{4+}、Rh^{3+}、Ru^{3+}不被萃取,也可用于铂溶液的净化除杂。

35.6.1.2 离子交换分离贱金属

氯化物介质中贵金属通常为氯配阴离子,而Fe、Cu、Ni等贱金属则为阳离子,因此可用磺酸型阳离子交换树脂(出厂时为Na^+型,使用前转为H^+型)除去微量贱金属。如H^+型732树脂(母体为苯乙烯、二乙烯苯共聚物,以R表示),交换容量为4~5 mmol/g。交换反应为:$2(R—SO_3H^+)+M^{2+}=(R—SO_3)_2M+2H^+$,式中$M^{2+}$代表$Fe^{2+}$、$Cu^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Co^{2+}$、$Pb^{2+}$等。

交换时控制料液pH=1~1.5,交换速度为20~35 mL/min。当树脂交换容量接近饱和时,可用4%~6% HCl反洗使树脂再生。

35.6.2 Ir^{4+}的萃取

铱在溶液中的常见稳定氧化态为Ir^{3+}、Ir^{4+},且易于相互转化。用中强还原剂,如Fe^{2+}、乙醇、氢醌、抗坏血酸等可将Ir^{4+}还原为Ir^{3+};在酸性介质中,Cl_2、H_2O_2、HNO_3等氧化剂可将Ir^{3+}氧化为Ir^{4+};在酸性氯化物介质中,Ir^{3+}、Ir^{4+}均形成相应的配合物$IrCl_6^{3-}$、$IrCl_6^{2-}$;但在中性或弱碱性介质中,$IrCl_6^{2-}$会自发还原为$IrCl_6^{3-}$。随着介质碱性加强(如pH>11),$IrCl_6^{2-}$将迅速定量地还原为$IrCl_6^{3-}$;而在强酸性介质中(如12 mol/L HCl),$IrCl_6^{3-}$在室温下即可迅速地氧化为$IrCl_6^{2-}$。而且,$IrCl_6^{3-}$、$IrCl_6^{2-}$还将随着溶液酸度、氯离子浓度、体系电位、放置时间、温度、来源等的变化产生水合或羟合反应,从而生成一系列氯、水合配合物或氯、羟配合物,如$Ir(H_2O)_{6-n}Cl_n^{(3-n)+}$、$Ir(H_2O)_{6-n}Cl_n^{(4-n)+}$($n=3,4,5,6$),以及顺、反或多核配合物。$Ir^{3+}$氯配合物具有高惰性,仅$Ir^{4+}$能被萃取。$IrCl_6^{3-}$和$RhCl_6^{3-}$性质极其相似,在组成复杂的溶液中准确检测控制铱和铑价态、配合物状态并确定它们之间的定量关系十分困难。由于以上的众多原因,使得铑、铱的分离成为公认的难题。

$IrCl_6^{2-}$的萃取行为与$PtCl_6^{2-}$相似,凡是能萃取$PtCl_6^{2-}$的萃取剂都可萃取$IrCl_6^{2-}$。目前,常用的萃取剂有:磷酸三丁酯(TBP)、三辛基氧化膦(TOPO)、三烷基氧化膦(TRPO)、三苯基正丙基磷卤等含磷类萃取剂;N_{1923}、TOA、N_{235}、N_{263}、N-己基异辛酰胺(MNA)等胺类萃取剂。

35.6.2.1 磷酸三丁酯(TBP)

TBP是早就应用于Rh、Ir分离的萃取剂,已被国际镍公司阿克统精炼厂用于工业生产。

在2~5 mol/L HCl中,TBP对Ir^{4+}、Pt^{4+}、Pd^{4+}的萃取率皆大于90%;增大酸度,萃取率下降。TBP有还原性,每级萃取后都有部分Ir^{4+}被还原为Ir^{3+},必须再次氧化(氧化剂可用Cl_2、H_2O_2、$NaClO_3$等,以Cl_2较好),使得萃取分离只能间歇操作。对含Rh 10~50 g/L的溶液,若Ir浓度为mg级(如0.015 g/L),Ir^{4+}萃取率约为99%,Rh共萃率仅0.2%~1%;而当Rh、Ir浓度相近时,则难以达到提纯铑的要求。有机相中的Ir可用HNO_3、NaOH、抗坏血酸、

氢醌等反萃,反萃后的有机相用等体积蒸馏水、2% NaOH、蒸馏水依次洗涤,经 4 mol/L HCl 平衡 2 级后复用。

合成液成分为:Rh 99%,Ir、Pt、Fe、Cu、Ni、Co 各 0.1%,Pd、Sn、Pb、Al、Mg、Ag 各 0.05%,HCl 酸度为 4 mol/L,用 100% TBP 2 级萃取(相比为 1,5 min,室温),Ir、Pt、Pd 含量都可降至光谱分析下限(小于 0.002%),Sn、Pb 也一并除去。

某料液 HCl 酸度为 6 mol/L,通 Cl_2 氧化 30 min;用 100% TBP 萃取 3 ~ 6 级(相比为 1,5 min,室温,TBP 使用前用 6 mol/L HCl 和含 Cl_2 的水溶液平衡),每次萃取前通 Cl_2 30 min;用浓 HNO_3 反萃,反萃后有机相用水、20% NaOH 洗涤再生。试验结果见表 35-11。

表 35-11 某氯化液 TBP 萃取分离试验结果

批号	氯化液成分/g·L⁻¹					萃取级数	金属回收率/%				铑、铱含量/%	
	Pt	Pd	Au	Rh	Ir		萃余液		反萃液		铑中含铱	铱中含铑
							Rh	Ir	Pt	Pd		
1	6.10	2.37	0.383	5.73	4.25	4	97.73	98.24	97.55	98.39	1.57	2.55
2	2.375	0.59	0.05	6.90	3.60	3	95.66	86.16	82.00	97.80	9.63	6.32
3	4.94	0.212	0.02	5.82	3.75	3	97.55	90.38	92.53	97.53	6.68	3.54
4	29.66	2.534	0.03	11.81	5.25	6	83.46	23.05	99.69	99.92	27.45	63.64

表 35-11 的数据说明,当原液中 Pt、Pd 含量低于或接近 Rh、Ir 时(1 批、2 批、3 批),用多级分步萃取分离 Rh、Ir 效果良好(1 批),铑在萃余液中回收率约 97.7%,含铱降至 1.6%;铱在反萃液中回收率为 98.2%,含铑 2.55%。减少萃取级数(2 批、3 批),分离效果变差;而当 Pt 含量明显高于 Ir 时(4 批),虽增至 6 级萃取,分离效果仍然很差。

TBP 由于要求萃取酸度高、在水和强酸中溶解度大、不稳定易分解或降解为 DBBP、DBP 等,对有机玻璃、聚氯乙烯(PVC)、增强聚氯乙烯(UPVC)等常见材质有腐蚀溶胀作用,再加上浓盐酸、氯气或王水等的强腐蚀作用,使其在工业实际应用设备选材时较为困难。

35.6.2.2 三辛基氧化膦(TOPO)

各种酸度下用 TOPO(0.4 mol/L) - 苯有机相萃取 Ir^{4+},萃取率都很高。HCl 浓度为 4 ~ 6 mol/L、Ir 质量浓度为 0.5 g/L 时,1 级即可定量萃取;Ir^{3+} 萃取率小于 7%、Rh^{3+} 萃取率近似为零,故萃取 Ir 前应使 Ir^{3+} 尽量氧化为 Ir^{4+}。在较高浓度的 HCl 溶液中,光照、加热、与有机试剂接触或长时间放置等,都可使 Ir^{4+} 部分还原为 Ir^{3+},因此,要使铱能够有效萃取分离,在萃取前必须使之充分氧化,通常可用硝酸、氯气、次氯酸盐、溴、次溴酸盐、氯酸盐、碘酸盐、过氧化氢、Ce^{4+} 等不引入新金属杂质的氧化剂。原溶液中 Ir 质量浓度 0.568 g/L、HCl 浓度为 2 ~ 6 mol/L,若每次萃取前氧化,Ir 萃取率为 99.65% ~ 99.89%(萃余液 $\rho(Ir) = 0.002 \sim 0.0007$ g/L);若萃取前不氧化,Ir 萃取率仅为 97.71% ~ 98.07%(萃余液 $\rho(Ir) = 0.011 \sim 0.013$ g/L)。在 5 mol/L HCl 中,用 TOPO(0.1 mol/L) - 苯萃取 Ir^{4+},分配比为 11.5;而用 TOPO(0.4 mol/L) - 苯,分配比则高达 945.6。这说明随 TOPO 浓度的增加,萃取率显著升高;但提高浓度时,有机相黏度增大,不利于分相,通常以 0.3 ~ 0.4 mol/L 为宜。用 0.4 mol/L TOPO 萃取 Ir^{4+},10 min 达平衡,有机相饱和容量为 12.286 g/L,实际操作容量为 5 ~ 10 g/L。有机相用稀 NaOH 溶液反萃铱后,与 5 mol/L HCl 处理平衡即可返回使用。

水相中 Ir^{4+} 质量浓度为 0.5 ~ 6.8 g/L 时，萃取率高于 99%；Ir 质量浓度大于 1 g/L 时，每升 1 级萃余液中铱含量降到千分之几克，要彻底分离需增加萃取级数。TOPO 可萃取部分 Rh^{3+}（大于 2 g/L）、Pd^{4+}、Pt^{4+}，不仅降低了铱萃取容量，且影响以后的分离，故应先将 Pd^{4+}、Pt^{4+} 分离除去。

对含 Rh 0.97 g/L、含 Ir 1.136 g/L、HCl 浓度为 5 mol/L 的合成溶液，用 TOPO(0.4 mol/L) - 苯 3 级萃取（相比为 1，10 min），用稀 NaOH 溶液反萃；反萃后有机相用水洗涤，5 mol/L HCl 平衡再生。萃余液和反萃液分别过滤、浓缩，加 NH_4Cl 沉淀，经煅烧、氢还原制得的铑粉含 Ir 0.01%，铱粉含 Rh 0.005%，回收率大于 97%。

35.6.2.3 三烷基氧化膦(TRPO)

TRPO 常温下为黄色油状液体，以工业 $C_6 \sim C_8$ 混合醇（C_7 醇占 95%）为原料制成，主要成分为三庚基氧化膦 $(C_7H_{15})_3PO$，平均相对分子质量为 340 ~ 350。

TRPO(30%) - 苯萃取 Ir^{4+} 属于溶剂化机理，萃合物为 $[(TRPO)H^+]_2[IrCl_6]$，效果优于 TOPO。如料液成分为：Rh 1.225 g/L、Ir 1.29 g/L，HCl 酸度为 3 mol/L，1 级萃取铱时：TRPO(30%) - 苯萃余液含 Ir 0.0066 ~ 0.006 g/L，萃取率为 99.40% ~ 99.54%；TOPO (0.4 mol/L) - 苯萃余液含 Ir 0.11 g/L，萃取率为 99.15%。经 3 级萃取后，虽萃余液含 ρ(Ir) < 0.002%、萃取率高于 99.85%，但粗铑含铱仍有区别：TOPO 0.015%、TRPO 小于 0.0025%。由于 TRPO 在一般稀释剂中溶解度较大，当水相含 Ir 10 g/L、Pt 20 g/L、Rh 60 g/L 时，仍能正常、有效地萃取分离；且适应酸度范围宽（HCl 0.3 ~ 5 mol/L，3 mol/L 时达最高值），Ir^{4+} 萃取容量达 16 g/L。

苯沸点低、易挥发、毒性大，可用磺化煤油作稀释剂，但需加 20% 仲辛醇以消除第三相，而仲辛醇味道大，在酸中有一定溶解度，且会造成少量铑被共萃；而且磺化煤油和仲辛醇都有一定的还原作用，不利于 Ir^{4+} 的萃取。最好选择无还原性的稀释剂，如芳烃类。

萃铱的关键是使其彻底氧化为 Ir^{4+}。在 40℃ 条件下通 Cl_2 10 min、3 级萃取，萃余液含 Ir 0.019 9 g/L，萃取率为 98.01%；用 $NaClO_3$（Ir:$NaClO_3$ = 1:(3 ~ 5)）氧化，经 2 级萃取，萃余液含 Ir < 0.002 g/L、萃取率高于 99.8%。多次氯化、多级萃取，特别是在中温（600 ~ 700℃）氯化后，通 Cl_2 氧化可获得良好结果，如用含 Ir 2.431 g/L 的溶液，可制得含 Ir 0.005% 的纯铑。

锇、钌蒸残液，经 DBC 萃 Au、S_{201} 萃 Pd、N_{235} 萃 Pt、P_{204} 萃贱金属后的萃余液水解，水解渣用 HCl(6 mol/L) - Cl_2 溶解，再用 S_{201} 萃 Au 和 Pd、P_{204} 萃贱金属，水解除 Pt，可获得富集 Rh、Ir 的料液。进行 TRPO 萃取分离 Rh、Ir 的实验室试验时，萃取铱的等温线见图 35-56，半工业试验的原则工艺流程见图 35-57。

A 实验室试验结果

（1）如用煤油作 TRPO 的稀释剂，Ir 浓度稍高即出现第三相；改用 4 号溶剂油，则可适应较大范围的浓度变化、Ir 萃取率高、进入有机相中的 Rh 很少、分相迅速、界面清晰，因此确定有机相组成为 TRPO(30%) - 4 号溶剂油。

（2）0.1 ~ 3 mol/L HCl 时，用 TRPO(30%) - 4 号溶剂油萃取，萃余液含 Ir < 0.0002 g/L，Ir 萃取率高于 99.99%，Rh 萃取率为 0.17% ~ 0.45%；5 mol/L HCl 时，萃余液含 Ir 0.0027 g/L，Ir 萃取率为 99.9%，Rh 萃取率为 0.048%。若用 N_{235} - 4 号溶剂油萃取，0.1 ~ 1 mol/L HCl 时，虽 Ir 萃取率也可达到 99.49% ~ 99.6%（萃余液含 Ir 0.0057 ~ 0.0044 g/L），但 Rh 共萃率高达 93.45% ~ 87.01%；提高 HCl 酸度到 7 mol/L，Rh 萃取率降到 9.20%，Ir 萃取率也仅

为 92.23% 。

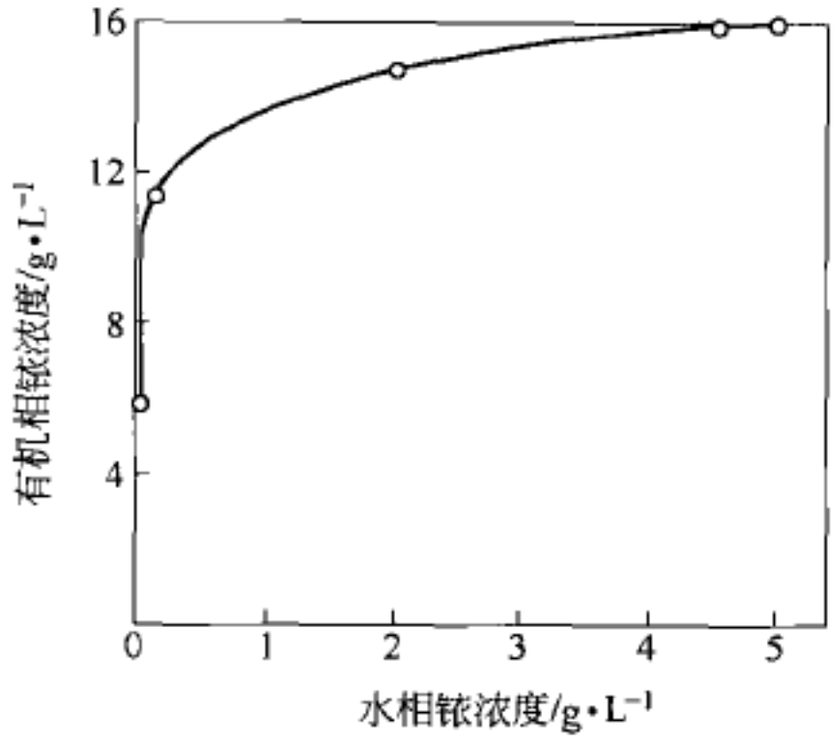


图 35-56 TRPO 萃铱等温线

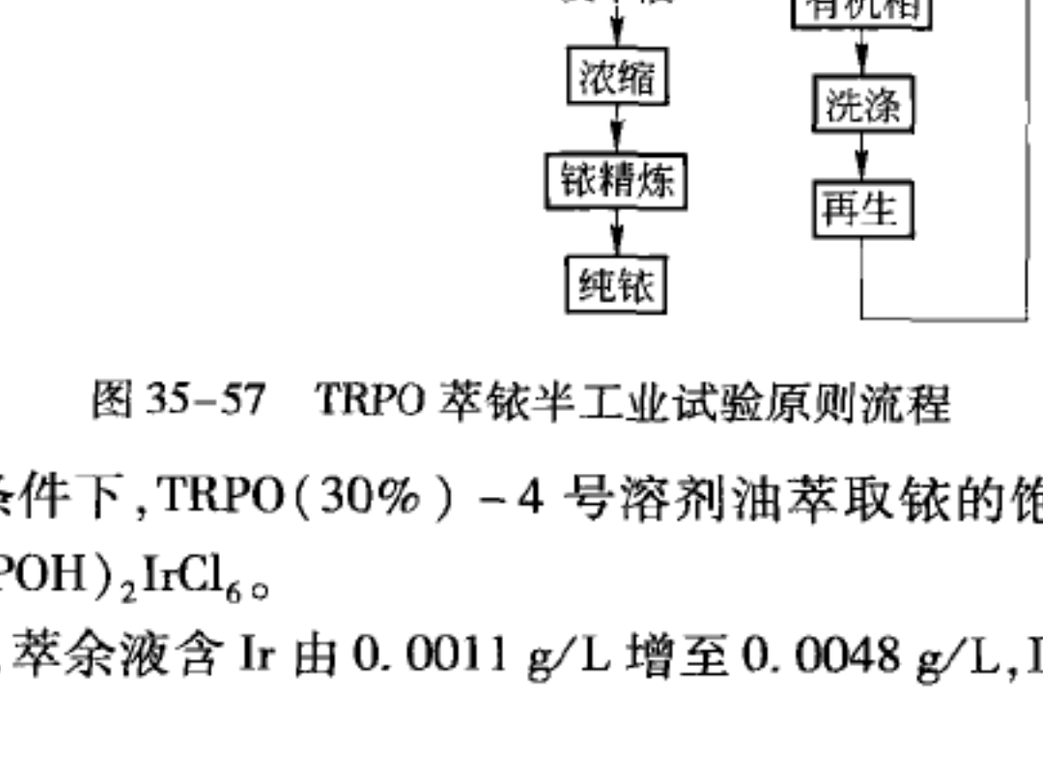


图 35-57 TRPO 萃铱半工业试验原则流程

(3) 3 mol/L HCl、相比为 1、混相 5 min 条件下,TRPO(30%) -4 号溶剂油萃取铱的饱和容量为 16.2 g/L,推算出萃合物组成为 $(R_3POH)_2IrCl_6$。

(4) 料液含 Ir 从 5 g/L 提高到 15 g/L 时,萃余液含 Ir 由 0.0011 g/L 增至 0.0048 g/L,Ir 萃取率由 99.98% 略降为 99.97% 。

(5) 料液经 1 级萃取,大于 95% 的 Ir 进入有机相,2、3 级仅占 2% ~3% ,说明萃铱效果取决于是否氧化为 $IrCl_6^{2-}$,未萃的是 $IrCl_6^{3-}$ 。

(6) 萃铱时,料液中的少量贱金属 Cu 0.015 g/L、Fe 0.209 g/L、Ni 0.825 g/L、Co 0.165 g/L,在萃取过程中的分布,见表 35-12。

(7) 比较抗坏血酸、硝酸及氢氧化钠的反萃效果可知,选用稀 HNO_3 作反萃剂分相快、界面清晰,当有机相负载铱量不高时,反萃后有机相即可恢复原状;铱含量高时,反萃后有机相呈偏橘红色(ρ(Ir) <0.0005 g/L,个别达 0.031 g/L),用稀碱液处理后即可再生使用。萃铱时,Rh 共萃率为 0.03% ~0.45% (负载有机相中铑质量浓度为 0.00084 ~0.0041 g/L);反萃时,铱反萃率高于 98% (一般不低于 99.94%),反萃液中 Rh 质量浓度为 0.00025 ~0.0028 g/L,Rh 分配率为 0.016% ~0.12% 。

(8) 获得的铑溶液(萃铱余液)、铱溶液(铱反萃液),经简单提纯获得的铑、铱纯度皆大于 99% ,也可进一步提纯到大于 99.95% 。

表 35-12 TRPO 萃取铱时贱金属在萃余液及洗液中的分布

萃余液中金属质量浓度/g·L⁻¹				萃余液中金属分配率/%				洗液中金属质量浓度/g·L⁻¹				洗液中金属分配率/%			
Cu	Fe	Ni	Co	Cu	Fe	Ni	Co	Cu	Fe	Ni	Co	Cu	Fe	Ni	Co
0.0013	0.0005	0.88	0.017	4.2	0.12	53	5.2	0.0013	0.00025	0.0014	0.071	12.5	0.18	0.75	12.84
0.0015	0.0005	0.47	0.012	5	0.06	28.4	3.6	0.0016	0.0063	0.0068	0.10	0.30	0.30	0.82	12.65
0.0013	0.0001	0.96	0.004	4.2	0.02	58.1	1.2	0.0025	<0.0001	0.0041	0.084	24	0.07	0.71	14.66

B　半工业试验结果

半工业试验料液主要成分为：Rh 9.7～15.0 g/L、Ir 3.08～10.57 g/L、Pt 0.29～3.81 g/L，Rh、Ir 与贱金属的比值为247:1。铱的平均萃取率为91.7%，萃取洗水中 Ir 占0.5%，Ir 反萃率高于99%。反萃液经水解、水合肼还原、氯化铵沉淀、煅烧、氢还原，可获得99%铱，一次直收率为70%～75%，实收率高于95%。萃铱余液中的 Rh 占原液的92%，洗液中分散率为5.73%；铱在反萃液中占2.4%，经氯化铵沉淀、煅烧、氢还原得99%的铑，一次直收率为75%～80%，实收率为85%～90%。

TRPO(30%)－4号溶剂油萃取铱，各项技术指标均优于叔胺、TBP；但 TRPO 合成困难，价格昂贵(达500～600元/kg)，对有机玻璃、聚氯乙烯等常见材质的腐蚀比 TBP 严重。

35.6.2.4　仲碳伯胺(N_{1923})

含氮萃取剂从氯化物介质中萃取 $IrCl_6^{2-}$ 的能力为：季铵盐＞叔胺＞仲胺＞伯胺，但随着萃取能力增强选择性降低，而且反萃困难。如 N_{1923}(20%)－煤油，pH＝1.5～3.5 时，萃取率为：Ir^{4+} ＞97%、Pt^{4+} ＞93%、Pd^{2+} ＞87%，N_{1923} 质量分数大于5%，相比变化影响不大，Rh^{3+} 在萃余液中的回收率高于99%。

N_{1923} 曾用于从含少量 Pt、Pd、Ir、Au 的铑溶液中提纯铑。料液加入 NaCl 使 $c(Cl^-)$＞1 mol/L，加热回流，通 Cl_2 氧化，调整 pH＝1～1.5，用 P_{204}－煤油萃取分离其中的 Fe、Cu、Ni、Co 等贱金属杂质；萃余液加入1%氢醌水溶液将 Ir^{4+} 还原为 Ir^{3+}，滴加10 mol/L NaOH 使 pH＝7～8，令铑的氢氧化物沉淀析出，再缓慢滴加1 mol/L NaOH 使 pH＝12，放置15～30 min 使铑沉淀完全；得到的 $Rh(OH)_3$ 用3 mol/L HCl 溶解，调 pH＝1.2～1.5，通 Cl_2 15 min 将 Ir^{3+} 氧化为 Ir^{4+}，铑仍为 Rh^{3+}，此时 Ir^{4+}、Pt^{4+}、Pd^{2+} 皆为配阴离子；室温下用 N_{1923}(20%)－煤油萃 Ir^{4+}、Pt^{4+}、Pd^{2+}(相比为1:5，5 min)，萃余液经加碱沉淀、煅烧、氢还原得99.9%铑，回收率为86%。

35.6.2.5　三辛胺(TOA、N_{204})

TOA 萃取贵金属的 lgD 与 HCl 浓度关系见图35－58。在 HCl 浓度低于4 mol/L 时，萃取 $PtCl_6^{2-}$、$IrCl_6^{2-}$ 的分配比很高。在 HCl 浓度小于2 mol/L 时，$PdCl_4^{2-}$ 分配比大于100，而 $IrCl_6^{3-}$、$RhCl_6^{3-}$ 的分配比则很低，并随酸度升高而降低。因此，可以通过调控价态实现铱与其他铂族金属的分离。英国 Roycton 的 Matthey-Rustenburg 精炼厂已将其用于分离 Ir^{4+}。

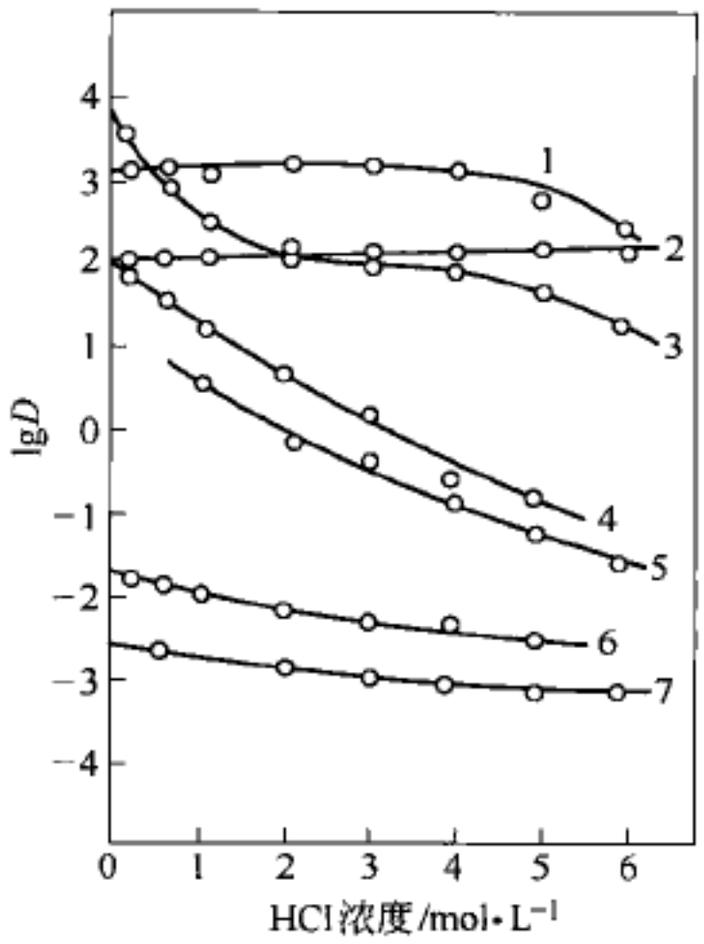


图35－58　TOA 萃取贵金属 lgD 与[HCl]的关系

1—$PtCl_6^{2-}$；2—$IrCl_6^{2-}$；3—$PdCl_4^{2-}$；4—$IrCl_6^{3-}$；5—$RhCl_6^{3-}$；6—$Ir(H_2O)_6^{3+}$；7—$Rh(H_2O)_6^{3+}$

萃取实例如下：

(1) 含 Pt^{4+}、Pd^{2+} 和 Rh^{3+}、Ir^{4+} 的盐酸溶液经水解还原、HCl 酸化至1.5 mol/L、50～60℃保温2～3 h，分别转化为 $PtCl_6^{2-}$、$PdCl_4^{2-}$ 和 $Ir(H_2O)_6^{3+}$、$Rh(H_2O)_6^{3+}$ 及少量多核配离子，以 TOA(10%)－异辛醇(5%)－异辛烷萃取(相比为1，1 min)，则大于99.5%的 Pt、Pd 转入有机相，而大于99%的 Ir、Rh 留在水相中。

(2) 含 $RhCl_6^{3-}$、$IrCl_6^{3-}$ 的混合溶液,调至 pH 值 >11,加入少量抗坏血酸,溶液先呈玫瑰红色,几分钟后变成杏黄色;以 HCl 调 pH = 8 ~ 9,生成 $Rh_2O_3 \cdot xH_2O$ 黄色沉淀,用 HCl 溶解,酸度约 1 mol/L,放置 20 min,通 Cl_2 20 min,溶液变成棕红色或紫色。此时,Ir、Rh 分别为 $IrCl_6^{2-}$、$Rh(H_2O)_6^{3+}$ 状态,用 TOA(10%) - 异辛醇(5%) - 异辛烷萃取(相比 = 1,1 min),大于 95% 的 Ir 进入有机相,Rh 定量留于水相。因 TOA 有还原性,接触时间延长将使铱萃取率下降,所以需再次用前法处理萃余液,再萃取。当相比分别为 0.5∶1、1∶1、2∶1 时,Ir 萃取率依次为 97.3%、97.8%、97.9%。有机相中的 Ir 用 5% $NaCO_3$ 溶液反萃,一次反萃率为 99.5%,Rh 共萃约 1%。

(3) 某料液成分(g/L)为:Ir 51.5、Rh 11、Pt 2.75、Pd 0.7、Fe 8.5、Cu 63、Ni 52.2,调 pH = 1,通 Cl_2 10 min,加热回流 1 h,用皂化 P_{204} - 煤油萃取分离其中的 Fe、Cu、Ni、Co 等贱金属。萃余液经水解还原、HCl 酸化至 1.5 mol/L,55℃保温 3 h,用 TOA(10%) - 异辛醇(5%) - 异辛烷萃取 Pt、Pd。萃余液通 Cl_2 10 min,加热回流 1 h,调整 pH = 8 ~ 9;经水解还原、HCl 溶解,使溶液酸度为 0.5 ~ 1 mol/L,通 Cl_2 20 min,用 TOA(10%) - 异辛醇(5%) - 异辛烷萃铱;有机相用 Cl_2 饱和的 4 ~ 6 mol/L HCl 洗涤,用 5% $NaCO_3$ 反萃,反萃液经氧化水解、煅烧、氢还原可得 99.9% Ir,直收率达 90%。

35.6.2.6 N - 己基异辛基酰胺(MNA)

N - 己基异辛基酰胺(MNA)为无色黏稠液体,沸点 142 ~ 145℃,密度 0.9006 g/L(20℃),相对分子质量 227;为极性有机化合物,在酮、醇类溶剂中能良好溶解,在芳烃、煤油及苯等非极性溶剂中也能较好溶解。MNA 与铱生成离子缔合物,较难溶于非极性溶剂,而在介电常数大的极性溶剂中(如甲基异丁基酮、丙酮)中溶解良好。

组成复杂的铑、铱溶液,需用氧化水解法分离铂及还原性杂质(如 $S_2O_3^{2-}$、$S_2O_7^{2-}$ 等)。在搅拌下滴加 10 mol/L NaOH 调 pH = 12,按 10 g/L 加入氯酸钠,通 Cl_2,煮沸;待 pH 降至 6 ~ 7 时停止通 Cl_2,加 NaOH 调 pH = 12,如此反复 3 次。第 3 次 pH 值降至 8 ~ 9 时停止通 Cl_2,煮沸、冷却、过滤可除去部分铂。水解渣用 pH = 8 ~ 9 的洗液洗涤、$HCl - Cl_2$ 溶解后,用 10 mol/L NaOH 调 pH = 1 ~ 2,通 Cl_2 1 h,加热 0.5 h 赶 Cl_2,冷却。用 P_{204}(0.6 mol/L) - 煤油 4 级萃取分离(相比为 1,5 min),贱金属萃取率(%)为:Fe 100、Cu 99、Ni 93.7。所得的富铑、铱溶液用于萃取。

对含 Rh 2.261 g/L、Ir 3.152 g/L 的富铑、铱溶液通 Cl_2 40 min,用 MNA(0.6 mol/L) - TBP(15%) - 正辛烷萃取,溶液不同酸度时的 Ir、Rh 萃取率见表 35-13。因酸度大于 5 mol/L 时会出现第三相,故以控制为 4 mol/L 为宜。

表 35-13 溶液不同酸度时 Ir、Rh 萃取率

HCl 浓度/mol · L^{-1}	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
Ir 萃取率/%	15.20	26.84	46.90	64.25	68.42	74.91
Rh 萃取率/%	1.87	2.71	7.68	9.34	13.93	14.87

曾选择的稀释剂有:(1)甲基异丁基酮,有机相负载 0.33 g/L 时,无第三相,20 s 分相完全。(2) 磺化煤油,出现第三相,加入混合醇、5% ~ 20% TBP 均形成乳状液。(3) 正己醇,无第三相,但有机相形成稳定的乳状液。(4) 正十二烷,出现严重的第三相,加入混合醇、

25% TBP 无改善。(5) 正辛烷,出现严重的第三相,加入混合醇无效,加少量 TBP 可消除。如有机相负载 0.185 g/L 时,加入 10% TBP 即可,且分相快、不形成乳状液。

通过比较认为,TBP – 正辛烷、甲基异丁基酮最好。用甲基异丁基酮,酸度对 Ir 萃取率影响不大,4 mol/L HCl 出现最大值 86.1%,但萃合物难用稀酸反萃。用 TBP(15%) – 正辛烷,当 HCl 浓度小于 2 mol/L 时,Ir 萃取率随酸度增加而急剧增大;当 HCl 浓度大于 2 mol/L 后,速度增加变慢;当高于 5 mol/L 时,Ir 萃取率达 89.5%,萃合物可用稀酸反萃。铑萃取率在用甲基异丁基酮时,比用 TBP(15%) – 正辛烷高得多(在 1 ~ 7 mol/L HCl 介质中,大 90 ~ 190 倍;在 3 mol/L HCl 介质中,为 105 倍),故选择 TBP(15%) – 正辛烷作稀释剂;且MNA – TBP 对铱有协萃作用,协萃系数为 2.33。

正交试验确定最佳萃铱条件为:MNA(0.4 mol/L) – TBP(15%) – 正辛烷,5 mol/L HCl,5 min,相比为 2。铱 1 级萃取率约 90%,Rh、Ir 分离系数为 2700。铱萃取等温线见图 35–59。有机相铱饱和容量为 9.5 g/L。有机相中的铱用水反萃,1 级反萃率为 96.1%。反萃后的有机相用 5 mol/L HCl 平衡返回使用。在此萃取条件下,Ni 被少量萃取,且萃取率随酸度增大而下降;Cu 萃取率则随酸度增大而缓慢增加;Fe 浓度小于 1 mol/L 时几乎不被萃取,3 ~ 6 mol/L 时萃取率大于 95%,需预先分离。

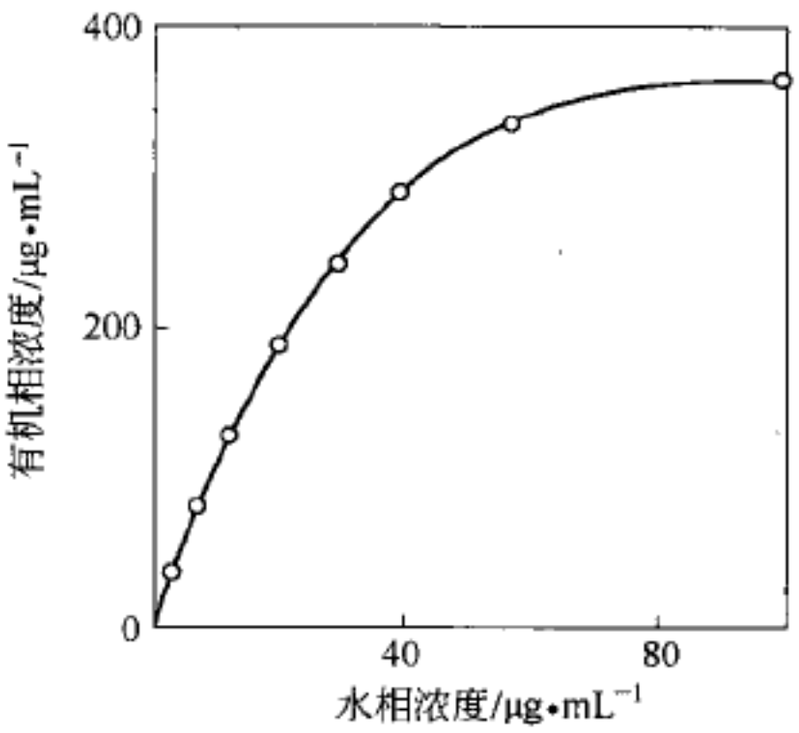


图 35–59　MNA – TBP 萃铱的萃取等温线(15℃)

按前述方法预处理获得的富铑、铱溶液,两种料液成分为:Rh 1.13 g/L、2.21 g/L,Ir 1.52 g/L、2.96 g/L,HCl 酸度为 5 mol/L,经 MNA(0.4 mol/L) – TBP(15%) – 正辛烷错流 3 级萃取(相比为 2,5 min),萃取率分别为:铱 92.01%、99.14%,铑 9.33%、9.62%。用蒸馏水 3 级反萃,反萃率分别为 97.20%、96.76%。提高萃取剂浓度、增加萃取级数,可提高铱萃取率。料液中成分为:Pt 2.352 g/L、Rh 4.641 g/L、Ir 2.450 g/L,经 Cl_2 氧化,用 P_{204}(0.4 mol/L) – 磺化煤油 4 级连续萃取贱金属(皂化率 80%)。萃余液通 Cl_2 氧化后,用 MNA(0.8 mol/L) – TBP(0.8 mol/L) – 正辛烷错流 4 级萃取(相比为 1,5 min),Pt、Ir 萃取率约 100%,Rh 共萃率为 2%,萃余液中 $m_{Rh}: m_{Ir} = 199$。负载有机相用 1% NaOH 4 级反萃,反萃液用对苯二酚将 Ir^{4+} 还原为 Ir^{3+},以 MNA(0.8 mol/L) – TBP(0.8 mol/L) – 正辛烷错流 3 级萃取(相比为 1,5 min),负载 Pt 的有机相用 1% NaOH 4 级反萃,Pt 萃取率为 98%,Ir 共萃率为 1.3%。萃 Pt 余液中 $m_{Rh}: m_{Ir} = 122.5$。所得主体铑含铱 0.5%,主体铱含铑 1.2%。此法适用于萃取分离主体铑中的少量铱。

可用于萃 Ir^{4+} 的萃取剂还有 8 – 羟基喹啉 Kelex100、二庚基亚砜(DNHSO)等。

35.6.3　铑的萃取

铑在溶液中常见的稳定氧化态为 Rh^{3+},碱性介质中强氧化剂(如 $NaBiO_3$、NaClO、NaBrO、Ag_2O、$K_2S_2O_8$ 等)可将 Rh^{3+} 氧化为 Rh^{4+} 甚至 Rh^{6+},但高价态极不稳定,易还原为 Rh^{3+} 或金属 Rh。在强还原剂作用下,Rh^{3+} 一般直接还原为金属;弱还原剂(如 $SnCl_2$)并有配合剂存在时,还原反应可止于 Rh^{+}。与铱极其相似,Rh^{3+} 在酸性氯化物介质中形成的配

合物 $RhCl_6^{3-}$，也会随着溶液酸度、氯离子浓度、电位、放置时间、温度等的变化发生水合、羟合、水合离子的酸式离解或氯代反应，生成一系列氯、水合配合物或氯、水、羟合配合物[$RhCl_5(H_2O)^{2-}$、$RhCl_4(H_2O)_2^-$、$RhCl_5(H_2O)_3$、$RhCl_2(H_2O)_4^+$、$RhCl(H_2O)_5^{2+}$、$Rh(H_2O)_6^{3+}$]。可用通式 $Rh(H_2O)_{6-n}Cl_n^{(3-n)-}$（$n=0\sim6$）表示，并可形成顺式、反式、面式、经式或多核配合物。这些阴离子、阳离子及中性配合物可被不同类型的萃取剂萃取。由于 $RhCl_6^{3-}$ 带 3 个电荷，面电荷密度大，水化作用强，因而 Rh^{3+} 氯配合物具有高惰性，能萃取 $RhCl_6^{3-}$ 的萃取剂极少，即使能被萃取也会出现铑被“锁”（locks up）在有机相中的现象。一定条件下，$RhCl_6^{3-}$ 可转化为 $Rh(H_2O)_6^{3+}$ 阳离子，而 $IrCl_6^{3-}$、$IrCl_6^{2-}$、$PtCl_6^{2-}$ 等不会发生相应的转化。$Rh(H_2O)_6^{3+}$ 可被 P_{204}、P_{507}、P_{538}、二壬基萘磺酸（DNNS）、TOPO、二（十二烷基）萘磺酸（HD）、N,N－二辛基甘氨酸等阳离子萃取剂萃取，而与铱、铂等分离。$RhCl_6^{3-}$ 中的 Cl^- 还可被大体积的配体（如 $SnCl_3^-$、$SnBr_3^-$、Br^-、I^-、二苯基硫脲、2－巯基苯并噻唑等）取代，生成低电荷密度的疏水性配阴离子 $[Rh_nCl_mX_p]^{k-}$（X 为 Br、I、$SnCl_3^-$、$SnBr_3^-$ 等）或中性配合物 $[RhCl_mL_n]$（L 为含 N、P、S、As、Sb 的中性有机物），从而被异戊醇、TBP、Kelex100、Lix26、TN1911、TOA 等萃取，这称为活化－萃取技术。美国 IBC 高技术公司以大环冠醚化合物键合到固态载体表面，制得具有分子识别能力的 Superlig™，可选择性提取微量铑。

35.6.3.1 配阴离子 $RhCl_6^{3-}$ 的萃取

铑溶液经蒸干、浓盐酸溶解所得溶液中的主要配合物为 $RhCl_6^{3-}$，可被 TOA、TBP、N_{263} 等萃取，主要结果列于表 35-14。将二正庚基硫醚（DNHS，2 mol/L）－正己醇（8 mol/L）与含 0.1 g/L Rh、5 mol/L HCl 的溶液在 60℃下加热 3 h，Rh 萃取率为 80%。稀释剂对 Rh 萃取速度的影响次序为：煤油 > 甲苯 > 苯四氯化碳 > 三氯乙烷 > 氯仿。

表 35-14 配阴离子 $RhCl_6^{3-}$ 的萃取

有机相	水 相	萃取条件
伯胺－煤油	0.3～2.5 mol/L HCl	HCl 浓度增加，铑萃取率下降；SO_4^{2-} 使铑萃取率降低，无选择性
TOA	0.1～10 mol/L HCl	HCl 浓度为 0.1 mol/L，铑萃取率为 85%；HCl 浓度大于 4 mol/L 时，Rh 不被萃取
TOA－苯	0.1～12 mol/L HCl	HCl 浓度为 0.1 mol/L 时，铑萃取率为 75%；HCl 浓度大于 0.1 mol/L时，Rh 不被萃取
N_{263}	2 mol/L HCl	HCl 浓度为 1 mol/L 时，铑萃取率为 80%；难反萃
二安替比林甲烷－氯仿	0.7～8 mol/L HCl	铑萃取率为 91%；无选择性，可用 25% HNO_3 反萃
辛基苯胺	0.1～12 mol/L HCl	铑萃取率为 73%；无选择性
DNHSO－1,1,2 三氯甲烷	0.1～12 mol/L HCl	铑萃取率为 6%；无选择性，用 $NaNO_2$ 在 70℃、pH＝7 条件下反萃铑
TBP	1～9 mol/L HCl	铑萃取率为 16%

二庚基亚砜（DNHSO）萃铑的反应为：

$$RhCl_{6(A)}^{2-} + 4DNHSO_{(O)} + H_{(A)}^+ \rightleftharpoons (DNHSO)_2H^+[RhCl_4(DNHSO)_2]_{(O)} + 2Cl_{(A)}^-$$

叔胺萃铑的反应为：

$$3R_3NH^+Cl_{(O)}^- + RhCl_{6(A)}^{3-} \rightleftharpoons (R_3NH^+)_3RhCl_{6(O)}^{3-} + 3Cl_{(A)}^-$$

随着氯离子浓度增大，季铵盐对铑的萃取率下降，其萃铑的反应为：

$$2R_4N^+Cl_{(O)} + [RhCl_5(H_2O)]^{2-}_{(A)} \rightleftharpoons (R_2N^+)_2[RhCl_5(H_2O)]_{(O)} + 2Cl^-_{(A)}$$

$$2(R_4N^+)_2[RhCl_6(H_2O)]_{(O)} \rightleftharpoons (R_4N^+)_3[Rh_2Cl_9(H_2O)]^{3-}_{(O)} + R_4N^+Cl^-_{(O)} + H_2O_{(A)}$$

在此情况下,铑被"锁"在负载有机相中,很难被反萃。

二壬基甘氨酸(DNG)可萃取酸性介质中的铑阴离子 $RhCl_6^{3-}$,铑回收率90%,纯度99.93%。

N,N-二辛基甘氨酸(DOG)可萃取酸性介质中的铑阴离子 $Rh(H_2O)_2Cl_4^-$,在0~4 mol/L HCl内,铑的分配比随溶液酸度、氯离子浓度、铑浓度及温度的升高而下降。应用斜率法研究表明,在pH=1时DOG萃取铑的反应为:

$$DOG \cdot HCl_{(O)} + Rh(H_2O)_2Cl^-_{4(A)} \rightleftharpoons DOG \cdot HRh(H_2O)_2Cl_{4(O)} + Cl^-_{(A)}$$

总之,由于 $RhCl_6^{3-}$ 的高惰性,常规方法萃取 $RhCl_6^{3-}$ 很困难,已进行的一些基础研究目前还不具有实用价值。通常是在全萃取流程中最后从铱的萃余液中回收铑。

35.6.3.2 配阳离子 $Rh(H_2O)_6^{3+}$ 的萃取

A 单十四烷基磷酸(P_{538})

铑起始溶液酸度调整为2 mol/L HCl,煮沸1 h、冷却后,用1 mol/L NaOH调pH=11~12,35℃下陈化0.5 h,用3 mol/L HCl溶解,铑转化为水合铑阳离子 $Rh(H_2O)_6^{3+}$。起始溶液酸度对铑转化率影响不大,沉淀终止pH值、沉淀陈化时间、转化之后的放置时间等都对铑的转化率有影响。沉淀终止pH=7~8时,转化率不高;pH>13时有所下降;开始出现的沉淀为红色,随后逐渐转化为黄色,35℃下陈化时间大于0.5 h,可得到理想结果;转化后水合铑阳离子在放置过程中会缓慢转化为配阴离子。6d大约转化12%,故转化后应尽快进行分离作业。

用 P_{538} 萃取新制备的水合铑阳离子,pH=1~3时,铑的萃取率最高(见图35-60)。此时,铱、钯、铂为不被萃取的阴离子状态。铑、铱溶液通 Cl_2 5 min,加热蒸发至小体积后冷却,滴加1%氢醌将 Ir^{4+} 还原为 Ir^{3+},用1 mol/L NaOH调pH=11~12,35℃下陈化0.5 h;用3 mol/L HCl溶解,调pH=1.2~1.5,通 Cl_2 5 min使 Ir^{3+} 氧化为 Ir^{4+},用磺化煤油萃取除去多余的 Cl_2;用 P_{538}(10%)-P_{204}(23%)-磺化煤油萃铑(皂化率80%,相比为1,5 min),用6 mol/L HCl反萃。铑与铂、铑与钯的分离和铑、铱分离相同,且不必用氢醌还原及 Cl_2 氧化。

某铑精炼液经浓缩、稀释,使NaCl浓度为1 mol/L,pH=1,通 Cl_2 10 min,加热回流1 h,用 P_{204}(0.8 mol/L)-磺化煤油萃取贱金属。萃余液调pH=1,通 Cl_2 5 min,煮沸0.5 h,冷却至室温,滴加适量1%氢醌,用6 mol/L NaOH调pH=11~12,陈化0.5 h;用3 mol/L HCl溶解,调pH=1~2,通 Cl_2 5 min,用磺化煤油萃取除去多余的 Cl_2,用 P_{538}(0.3 mol/L)-磺化煤油萃取铑(皂化率80%,相比为1,5 min),用6 mol/L HCl反萃铑。反萃液用10 mol/L NaOH中和,调pH=1~2,加入过量甲酸,煮沸0.5 h还原铑。铑黑用1 mol/L HCl、蒸馏水、丙酮各洗3次,得99.9%铑,直收率为93.5%。

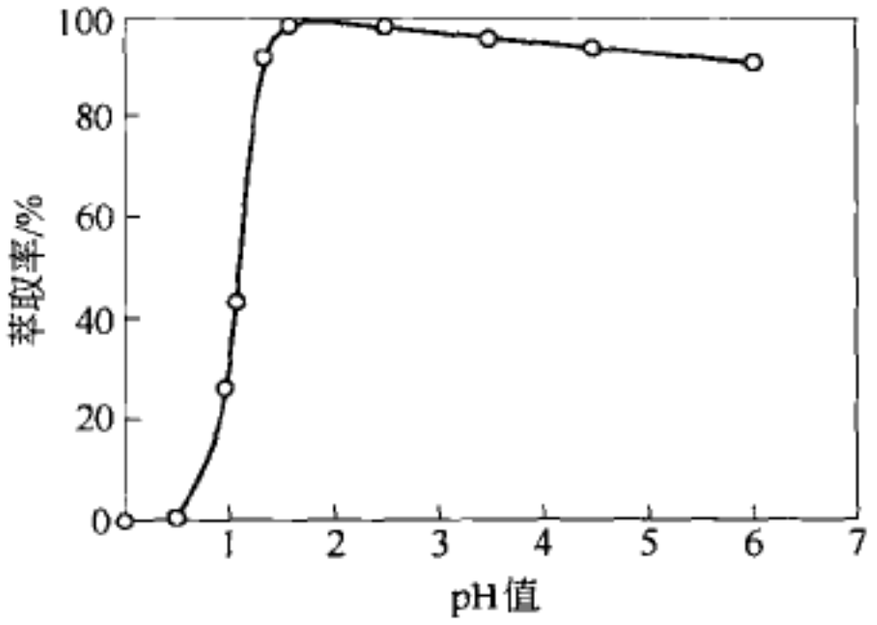


图35-60 P_{538} 萃取铑的萃取率与水相pH值的关系

B P_{204}

P_{204} 萃取 $Rh(H_2O)_3^{3+}$ 的速度很快,约1 min即

达平衡，$Rh(H_2O)_6^{3+}$ 的取代反应速度很小（1×10^{-7}/s）。P_{204}萃取 $Rh(H_2O)_6^{3+}$ 和 $Ir(H_2O)_6^{3+}$ 属于离子缔合萃取。萃合物为 $M(H_2O)_6(H_2A_2)_3$，它和 $Rh(H_2O)_6^{3+}$、$Ir(H_2O)_6^{3+}$ 都有较强的酸性。

萃取过程中，因与有机相接触，少量 Ir^{4+} 被还原为 Ir^{3+}，并且随着水相平衡 pH 值升高，还原速度加快，使 P_{204}对铱的萃取率增加。随着溶液中 Ir 与 Rh 比值的增加，萃 Ir 的分配比降低，当 $m_{Ir}:m_{Rh}\approx(1:1)\sim(1:10)$时，皂化 25% 的 P_{204} - 磺化煤油萃取 Ir 1% ~2%。在大量 Pt、Pd、Ir 存在时，Rh 回收率为 80% ~90%，分离系数大于 1×10^3。

C 二(十二烷基)萘磺酸(HD)和二壬基萘磺酸(DNNS)

低酸度时，HD 和 P_{538}对新生成的 $Rh(H_2O)_6^{3+}$ 都有较高的萃取率，且 HD 的萃取率高于 P_{538}。1 mol/L HCl 时，对 Rh 的萃取率 P_{538}约为 0%、HD 约为 50%；3 mol/L HCl 时，Rh 萃取率约 0%。相同条件下，HD、P_{538}对 Ir^{4+}、Pt^{4+}、Pd^{2+}的萃取率低于 1%。酸度对二壬基萘磺酸(DNNS)萃取铑的影响见图 35-61。

对含 Rh 43.2 mg/L、HCl 0.5 mol/L 的溶液，Rh 转化为水合阳离子后，用 HD(0.1 mol/L) -260 号煤油错流 2 级萃取(相比为 1，25℃，10 min)，Rh 萃取率高于 90%。

由于 Rh 转化为水合阳离子的条件较苛刻，难以完全转化且会发生变化，所用萃取剂也不够理想，在生产中应用尚受一定限制。

35.6.3.3 活化 - 萃取技术(Activation-Exraction)

活化 - 萃取技术是指，以大体积的配体取代 $RhCl_6^{3-}$ 中的 Cl^-，形成低电荷密度的疏水性配阴离子而被萃取的技术，实例如下。

A TBP 萃取 $Rh^{3+}-Sn^{2+}-Cl^-$配合物

铑萃取率与 Sn、Rh 摩尔比(β)及酸度的关系，分别见图 35-62 和图 35-63。$\beta=2$，铑最大萃取率在 $c[HCl]=4$ mol/L 处；$\beta=2$，铑最大萃取率在 $c[HCl]=4$ mol/L 处，1 级萃取率为 99.2%。室温下放置 2 h，萃取率为 90%；60℃下放置 1 h，萃取率为 99%。$Rh^{3+}-Sn^{2+}-Cl^-$配合物的最佳生成条件为：3 mol/L HCl，按 $\beta=4$ 加入 $SnCl_2$，60℃下放置 1 h，用 100% TBP 萃取(相比为 1，5 min)，Rh 饱和萃取容量为 10.67g/L，萃取等温线见图 35-64。

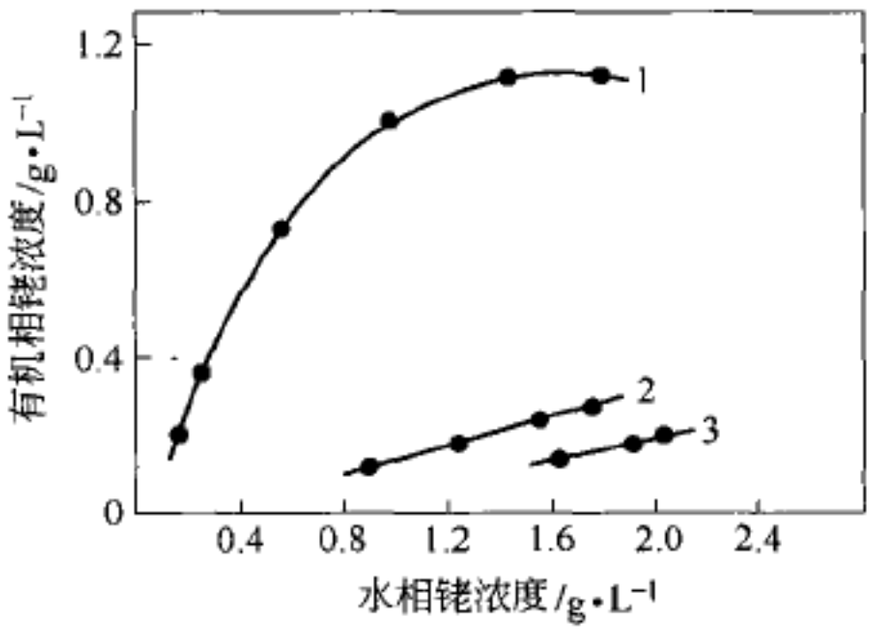


图 35-61 酸度对二壬基萘磺酸萃取铑的影响(有机相为 0.1 mol/L DNNS - 煤油)

1—0.1 mol/L HNO_3；2—0.5 mol/L HNO_3；3—1 mol/L HNO_3

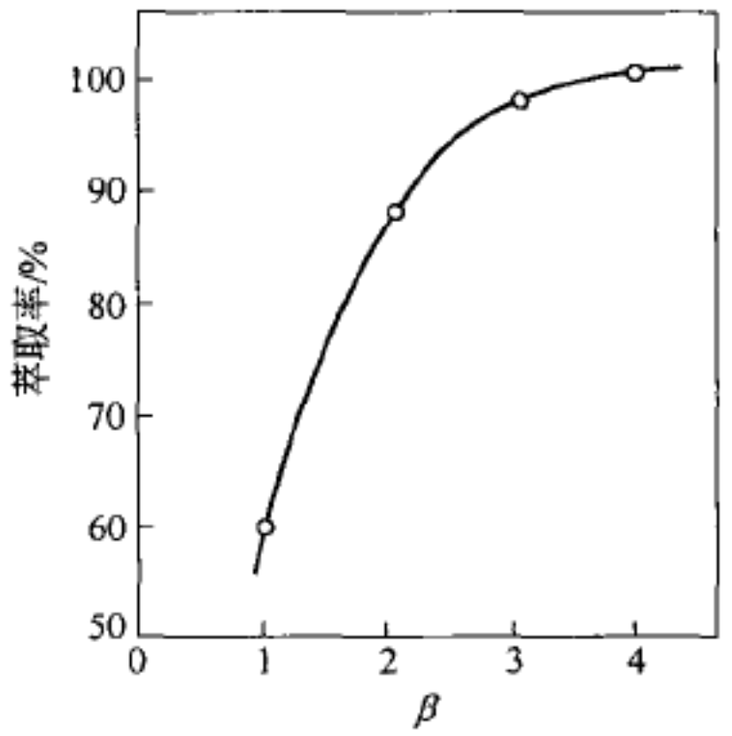


图 35-62 Rh 萃取率与 Sn、Rh 摩尔比(β)的关系($c(Rh)=1.25\times10^{-2}$ mol/L，$c(HCl)=3$ mol/L)

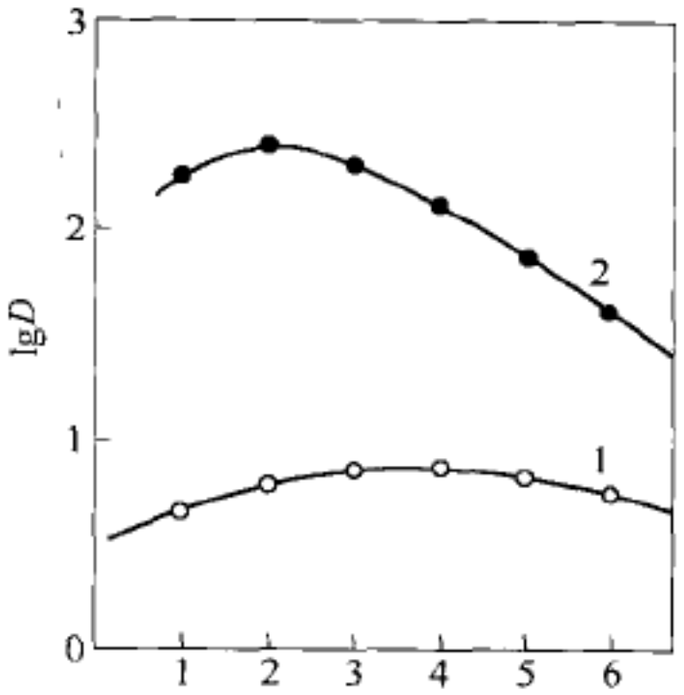


图35-63 酸度对 Rh 萃取的影响
($c(Rh) = 1.25 \times 10^{-2}$ mol/L)
1—$\beta = 2$;2—$\beta = 4$

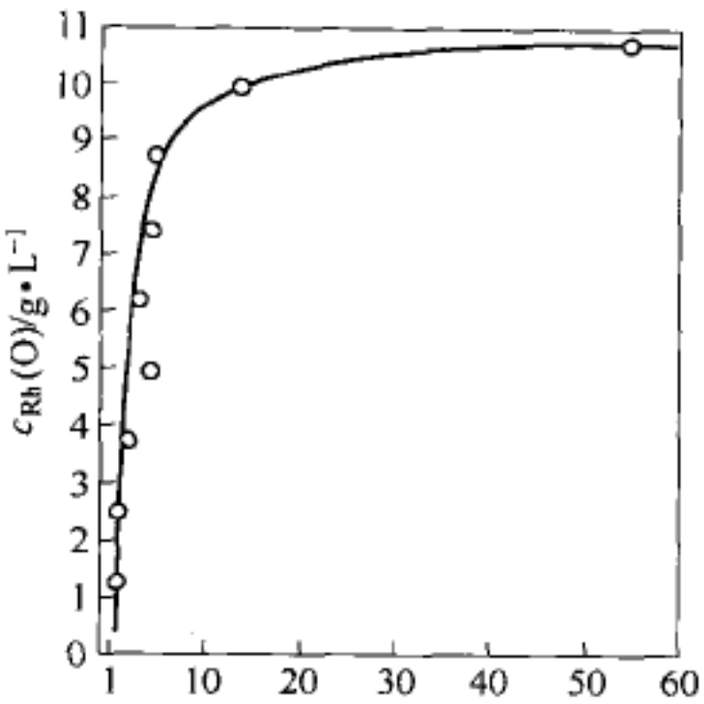


图35-64 TBP 萃取 $Rh^{3+} - Sn^{2+} - Cl^-$ 配合物的等温线
($c(Rh) = 1.25 \times 10^{-2}$ mol/L)

对萃取机理存在不同的看法,分析化学家认为是:Rh^{3+} 被还原为 Rh^+ 后,与 $SnCl_3^-$ 生成桥式杂多核配阴离子 $[Rh_2Cl_4(SnCl_3)_2]^{4-}$ 及 $[Rh_2Cl_2(SnCl_3)_4]^{4-}$。$\beta = 1$ 时,Rh 萃取率为50%,仍有50%的 Rh 以 $[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$ 存在而不被萃取;$\beta = 4$、60℃下放置 1 h 时,全部 Rh^{3+} 还原为 Rh^+,形成 $[Rh_2Cl_2 \cdot (SnCl_3)_4]^{4-}$,则几乎全部被萃取。由于 Ir^{4+} 在 Sn、Ir 摩尔比增大时会被还原为 Ir^{3+},使铱萃取率下降,当 $\beta = 4$ 时,萃取率为零。

含 Rh 1.085 ~ 1.274 g/L 的负载有机相,用 HCl(4 mol/L) – $NaClO_3$ 溶液反萃(相比为1,5 min),反萃率约 100%。反萃后有机相用 20% NaOH 反萃 2 级,Sn 反萃率接近 100%;再用 3 mol/L HCl 洗涤 1 次、微酸化水 2 级洗涤,TBP 即可循环使用。

在最佳萃取条件下,随着 Sn、Cu 摩尔比的增大,Cu^{2+} 还原为 Cu^+,萃取率呈直线上升,$\beta = 0.48$ 时趋于平缓;Fe^{3+} 易被 TBP 萃取,随 Sn、Fe 摩尔比的增大,Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+},萃取率减小,$\beta = 0.6$ 时 Fe 萃取率最小;Ni^{2+} 不与 Sn^{2+} 作用,萃取率与 Sn、Ni 摩尔比无关。酸度增大,Cu^{2+} 的萃取率略增,Ni^{2+} 萃取率不变且很低,Fe^{3+} 萃取率增大,HCl 浓度为 2 mol/L 时可定量萃取。

铑、铱分离实例如下:(1)含 Rh 0.025 g/L、Ir 0.5 g/L 的混合溶液,按 $m_{Sn}:m_{Ir} = 4$、$m_{Sn}:m_{Rh} = 4$ 的比例加入 $SnCl_2$,用 100% TBP 3 级萃取(相比为 1,3 min),Rh、Ir 萃取率分别为:96.48%、6.6%;用 HCl – $NaClO_3$ 2 级反萃铑、5 mol/L HNO_3 1 级反萃铱、20% NaOH 2 级反萃锡,铑、铱反萃率均为 100%。(2)Rh、Ir 各 0.2 g/L 的混合液,按前述比例加入 $SnCl_2$,用 100% TBP 3 级萃取(相比为 1,3 min),用 HCl – $NaClO_3$ 2 级反萃铑、5 mol/L HNO_3 1 级反萃铱、20% NaOH 2 级反萃锡,Rh、Ir 萃取率分别为 99%、1%,但由于 $SnCl_2$ 加入量较多,锡的回收较难。

B Kelex 100 萃取 $Rh^{3+} - Sn^{2+} - Cl^-$ 配合物

水相中无 $SnCl_2$ 存在时,Kelex 100 在 HCl 酸度小于 2 mol/L 时可定量萃钯,酸度大于 2 mol/L 后钯萃取率随酸度增大而急剧下降;铂萃取率随酸度增加而升高,HCl 浓度为 2 mol/L时达最大值;铑萃取率仅为 20%。低酸度时,Kelex 100 萃取贵金属的顺序为:Rh > Pd > Pt;高酸度时,顺序为:Pt > Pd > Rh(见图 35-65(a))。当有大量 $SnCl_2$ 时,铑几乎

被定量萃取，且萃取率随盐酸酸度增大而略降；钯、铂萃取率在 0 ~ 8 mol/L HCl 浓度范围内均急剧下降。在 HCl 酸度大于 2 mol/L 时，Kelex100 萃取贵金属的顺序为：Rh > Pt > Pd（见图 35-65(*b*)）。

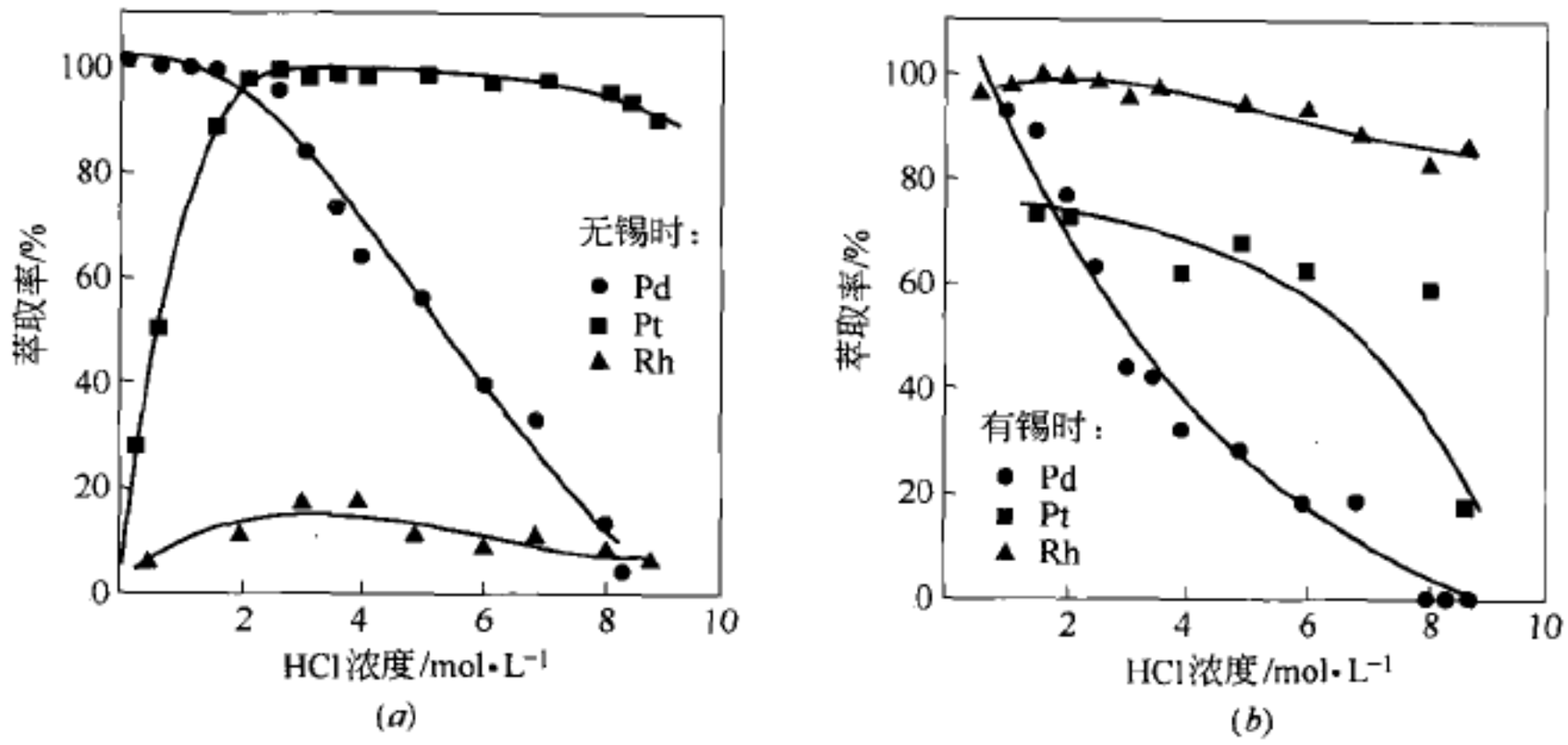


图 35-65 Kelex100 萃取钯、铂、铑时萃取率与 HCl 浓度的关系

（*a*）水相中无 $SnCl_2$ 时；（*b*）水相中有 $SnCl_2$ 时

对 Pt、Pd、Rh 混合液，按 Sn、Rh 摩尔比为 10 加入 $SnCl_2$，在 5 mol/L HCl 时，萃取率为：Rh 97.66%、Pt 24.5%、Pd 71.6%、Sn 70.77%；10 mol/L HCl 时，分别为：89.42%、37.71%、82.65%、68.41%。铑萃取时被 $SnCl_2$ 还原为 Rh^+，故需用含氧化剂的反萃剂将其氧化为 Rh^{3+}，从而进入反萃液。几种反萃剂的能力顺序为：$HNO_3 > KMnO_4 > H_2O_2$。

$SnCl_2$ 活化 Kelex100 萃取铑的工艺流程，见图 35-66。按 Sn、Rh 摩尔比为 4 加入 $SnCl_2$，70℃下加热 15 min 形成配合物，用 5% Kelex100 2 级萃取（相比为 2，1 min），分配系数大于 100，用 1 mol/L HCl 洗涤除去共萃的 Cu、Bi、Se、Te、Pb 等杂质。用 Na_2SO_3（0.5 mol/L）- HCl（2 mol/L）4 级反萃 Rh（相比为 2，10 min），以氢还原等方法回收铑。用 2 mol/L NaOH 1 级反萃 Sn（相比为 2，10 min），再用 1 mol/L HCl 洗涤有机相后返回使用。此工艺不仅较复杂，且不适用于 Rh 质量浓度大于 2 g/L 的料液。

铑、铱氯配合物溶液，加入 X 介体使铑、铱转化为可被 5% Kelex100 或其他萃取剂萃取的配合物，洗涤除去共萃杂质，然后分别反萃铑、铱，可使流程简化及允许有较高的 Rh 浓度，改进的工艺流程见图 35-67。

C Cyanex 925 萃取 $Rh^{3+} - Sn^{2+} - Cl^-$ 配合物

Cyanex 925 是 19 种成分的混合物，主要组分为：三（2，4，4 - 三甲基苯基）氧化膦占 26.4%，三辛基氧化膦占 65.9%，其他为含硫化合物。水相中无 $SnCl_2$ 存在、HCl 浓度为 0.1 ~ 10.0 mol/L 时，0.1 mol/L Cyanex925 - 甲苯萃取贵金属的顺序为：Pd > Pt > Rh（见图 35-68(*a*)），Rh 萃取率不大于 40%；$SnCl_2$ 存在时，随 $SnCl_2$ 浓度增大，Rh^{3+}、Pt^{4+} 的萃取率升高，而 Pd^{2+} 的萃取率可忽略不计，即萃取率高低顺序为：Rh > Pt≫Pd（见图 35-68(*b*)）。0.1 mol/L Cyanex925 用不同稀释剂时，Rh 萃取率分别为：甲苯 99.6%、二甲苯 99.6%、正己烷 99.6%、环己烷 99.0%、苯 96.0%、四氯化碳 92.6%、氯仿 91.4%。

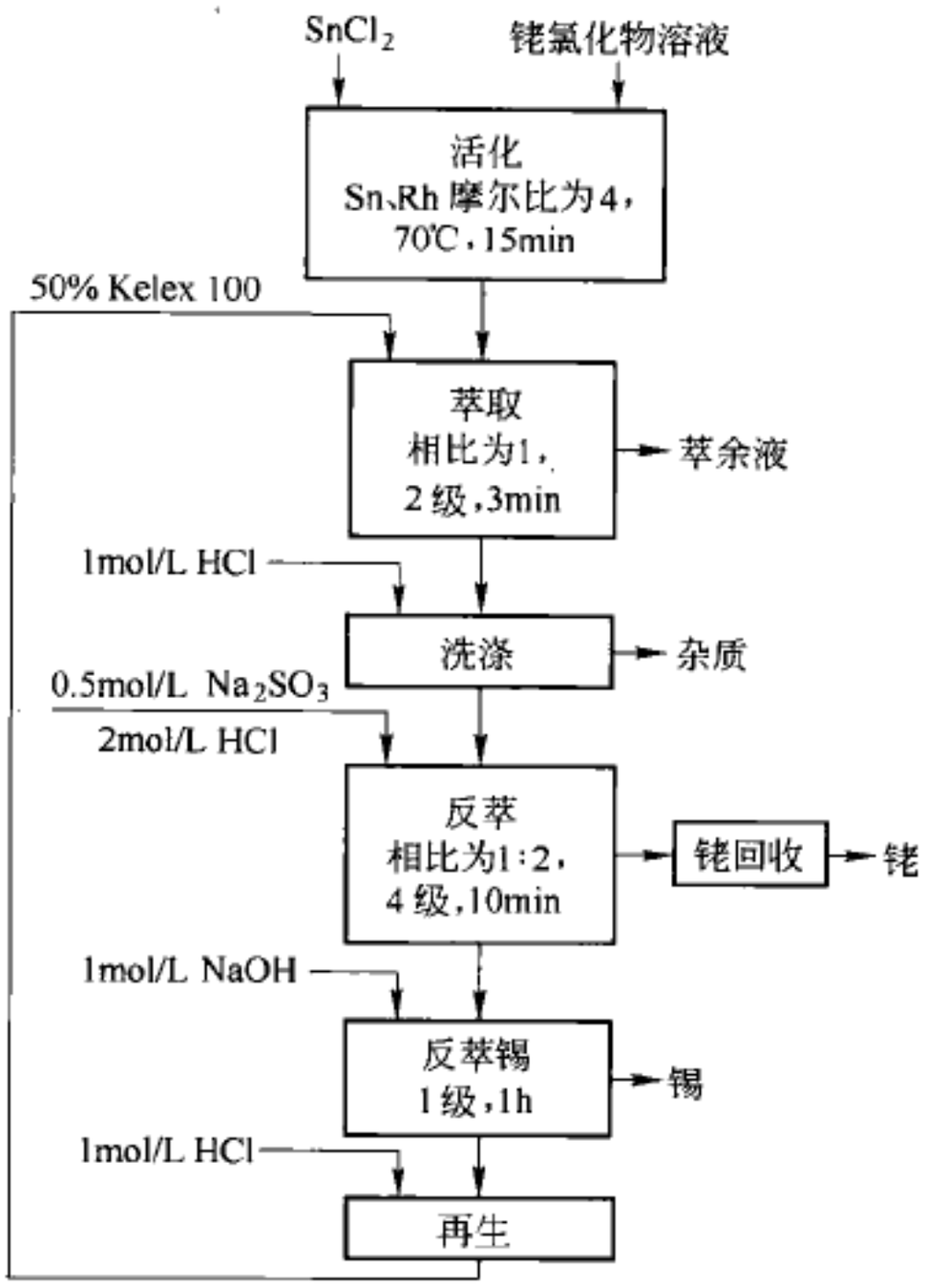


图 35-66 $SnCl_2$ 活化 Kelex100 萃取铑的工艺流程

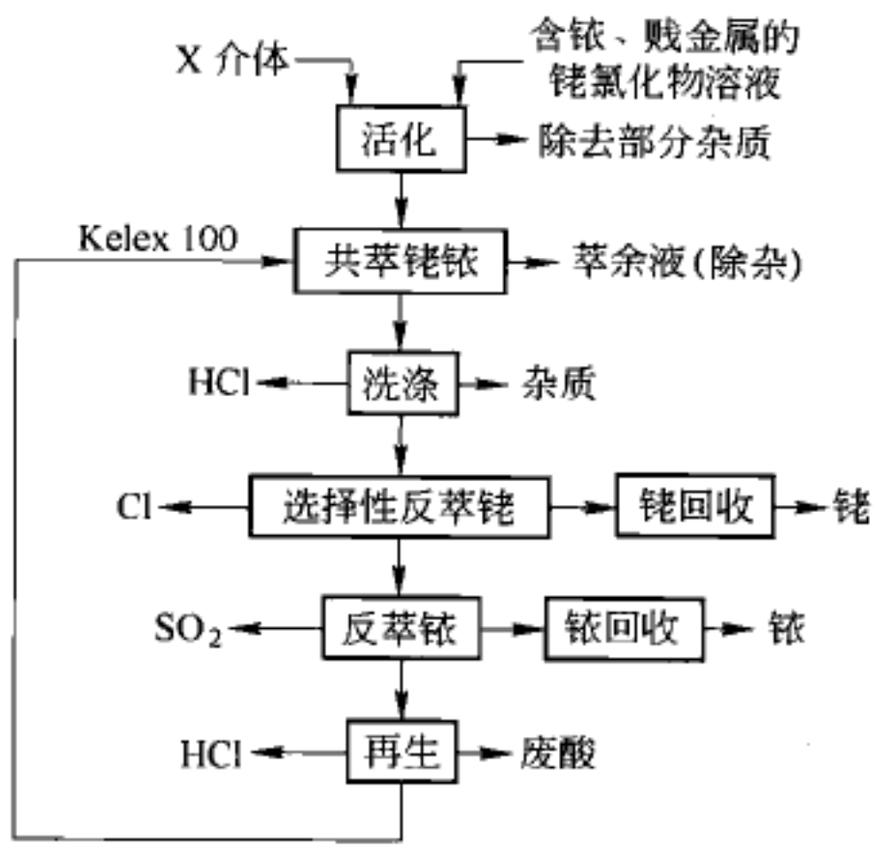


图 35-67 X 介体修饰活化 Kelex100 共萃铑、铱

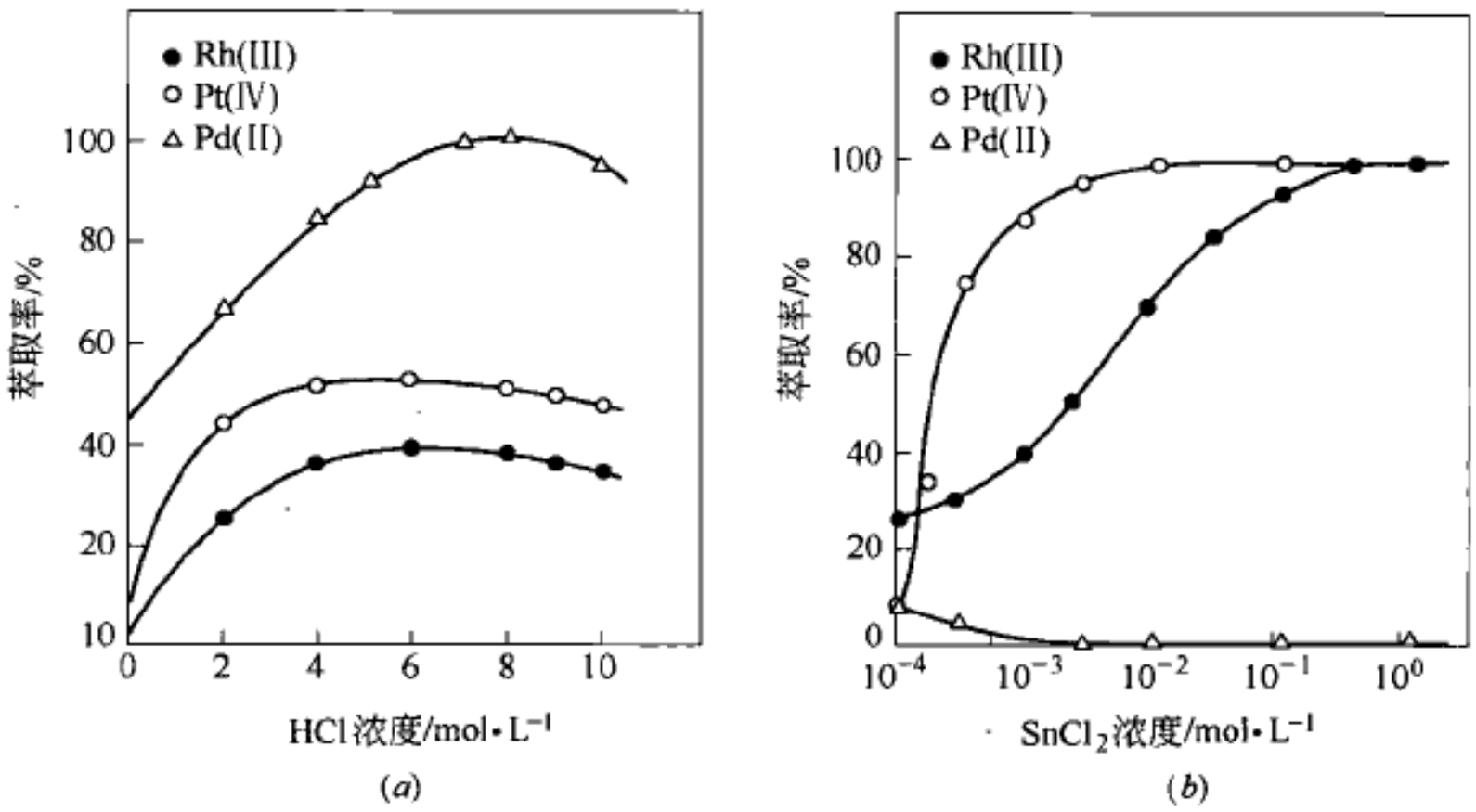


图 35-68 Cyanex925 对 Pd、Pt、Rh 的萃取

(a) 水相中无 $SnCl_2$ 存在；(b) 水相中有 $SnCl_2$ 存在

用 Cyanex925(0.1 mol/L) - 甲苯萃取 Rh^{3+} 的最佳条件为：0.4 mol/L $SnCl_2$，30 min 达平衡，用 4 mol/L HNO_3 2 级反萃，Rh 反萃率为 95.4%。铑可与其他铂族金属分离：(1) Pt^{4+}、Rh^{3+} 分离。含 Rh^{3+} 200 μg/L、Pt^{4+} 50 μg/L、HCl 浓度为 1.0 mol/L 的溶液，加 0.01 mol/L $SnCl_2$，用 Cyanex925(0.01 mol/L) - 甲苯萃取 Pt^{4+}，Rh^{3+} 留在水相；用 5.0 mol/L HCl 反萃 Pt^{4+}。(2) Pd^{2+}、Rh^{3+} 分离。含 Rh^{3+} 200 μg/L、Pd^{2+} 25 μg/L、HCl 浓度为 1.0 mol/L 的溶液，

加 0.4 mol/L $SnCl_2$，用 Cyanex925（0.1 mol/L）－甲苯萃 Rh^{3+}，Pd^{2+} 留在水相；用 4 mol/L HNO_3 反萃 Rh^{3+}。（3）Rh^{3+}、Pt^{4+}、Pd^{2+} 分离。含 Rh^{3+} 200 μg/L、Pt^{4+} 50 μg/L、Pd^{2+} 25 μg/L、HCl 浓度为 1.0 mol/L 的溶液，加 0.4 mol/L $SnCl_2$，用 Cyanex925（0.1 mol/L）－甲苯萃取 Pt^{4+}、Rh^{3+}（1 min），Pd^{2+} 留在水相；先用 5.0 mol/L HCl 反萃 Pt^{4+}，再用 4 mol/L HNO_3 反萃 Rh^{3+}，回收率分别为：Pd 99.45%、Pt 99.20%、Rh 91.10%。

$Rh^{3+} - Sn^{2+} - Cl^-$ 配合物还可被 Lix26、TN1911、TOA 等萃取剂萃取，也可用 Diaion WA10、Diaion SA20A、Sumichelate MC－10 等树脂吸附。

D Kelex100 萃取 $Rh^{3+} - Br^-$ 配合物

氯铑酸钠溶液加入 1.5 mol/L HBr，在 5 h 内 $Rh^{3+} - Cl^-$ 配合物转化为 $Rh^{3+} - Br^-$ 配合物，使水化作用减弱而可被萃取。$Ir^{4+} - Br^-$ 由于生成速度较慢，在 6 mol/L HBr 中 7 d 后仍有部分未转化，为既有 Cl^- 配合物又有 Br^- 配合物的混合物。转化后的溶液放置 3 d 后，用 Kelex 100（5%）－癸醇（5%）－煤油（使用前分别用 4 mol/L HBr 和 2.5 g/L NaBr 溶液洗涤 5 min）萃取 $Rh^{3+} - Br^-$ 配合物。酸度对 Kelex100 萃取 $Rh^{3+} - Br^-$ 配合物的影响见图 35-69。新得到的负载有机相可用 8 mol/L HBr 反萃（1 h）铑。有机相放置后，因生成不被萃取的二聚或多聚萃合物而被“锁”在有机相中。

可萃取 $Rh^{3+} - Br^-$ 配合物的萃取剂还有：异戊醇、Lix26、TOA、TBP、Cyanex921 等。

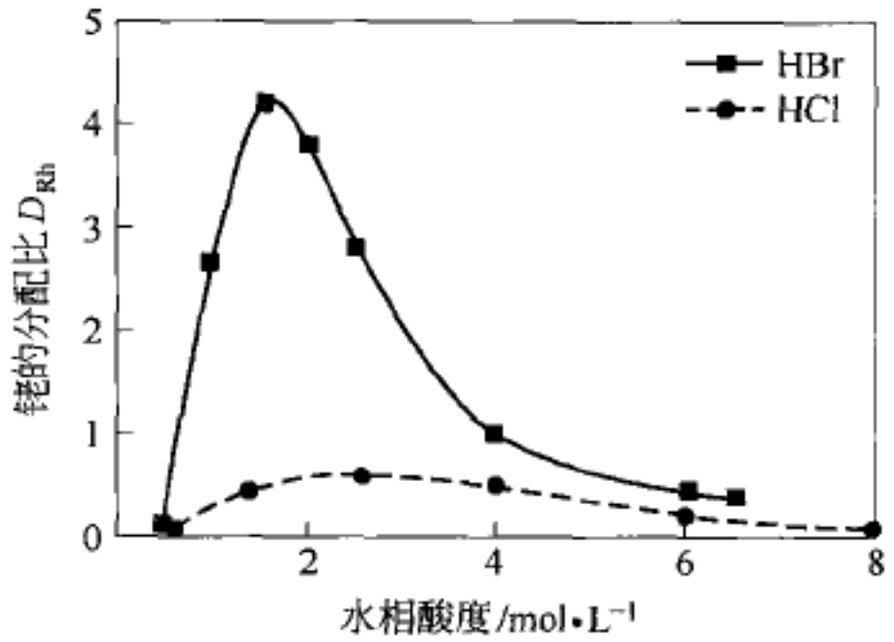


图 35-69 酸度对 Kelex100 萃取 $Rh^{3+} - Br^-$ 配合物的影响

E 其他铑配合物的萃取

研究过的配合物尚有铑－2－巯基苯并噻唑、铑－2－氨基苯并噻唑、铑－苯基硫脲、铑－硫氰酸盐配合物等。

35.6.3.4 其他有关技术

正在研究的技术还有：

（1）支撑液膜（SLM）法。由 Kelex100－癸醇－煤油构成的支撑液膜（SLM）可从 2.5 mol/L HCl 溶液中萃取 $Rh(H_2O)_6^{3+}$，反萃液中 HCl 浓度为 0.1 mol/L，两相的流速比为 1∶10，萃取速率为 2.8×10^{-6} mol/（s · m^2），萃取 72 h，铑萃取率达 90%，在反萃液中富集了 10 倍。

（2）分子识别技术（MRT）。已制备一系列 Superlig™ 材料，能从大量贱金属、碱金属、碱土金属、贵金属盐酸溶液中优先选择性识别提取微量铑。

（3）应用微乳液体系制备贵金属纳米微粒。该法已用于制备铂族金属催化剂等纳米微粒。

35.7 锇、钌的萃取

在盐酸介质中锇、钌有多种氧化态，形成的配合物也有多种状态。常见的锇、钌氧化态分别为 Os^{3+}、Os^{4+}、Os^{6+}、Os^{8+}，Ru^{3+}、Ru^{4+}、Ru^{6+}、Ru^{8+}；盐酸介质中相应的配合物或化合物分别为 $OsCl_6^{3-}$、$OsCl_6^{2-}$、OsO_4^{2-}、OsO_4，$RuCl_6^{3-}$、$RuCl_6^{2-}$、RuO_4^{2-}、RuO_4。在碱性或酸性介质中，锇、钌很容易被氧化为 +8 价的 OsO_4、RuO_4 而挥发，因此常用蒸馏法回收锇、钌。一些非极性溶剂，如氯仿、四氯化碳等，可从氧化性酸性溶液中萃取 OsO_4、RuO_4。$OsCl_6^{3-}$、$RuCl_6^{3-}$ 与

$RhCl_6^{3-}$ 相似，在盐酸介质中受酸度、氯离子浓度、温度、放置时间等因素的影响，发生逐级水合、酸式离解、聚合等一系列反应，生成各种水合氯合、羟合氯合或多核配合物而难以被萃取。$OsCl_6^{2-}$、$RuCl_6^{2-}$ 比 $OsCl_6^{3-}$、$RuCl_6^{3-}$ 稳定，不易发生水合、氯代和聚合等反应，萃取性能与 $PtCl_6^{2-}$、$IrCl_6^{2-}$ 相似，能被 TBP、TOA、TRPO 等萃取剂萃取。盐酸介质中加入硝酸，钌生成亚硝酸卤配合物 $[Ru(NO)X_5]^{2-}$（$X = Cl^-$、Br^-、I^- 等），能被季铵盐等萃取。硝酸介质中，钌生成亚硝酰硝酸配合物 $H_2Ru(NO)(NO_3)_5$、$Ru(NO)(NO_3)_4(H_2O)$ 等，能被 TBP 等萃取，已用于研究核裂变产物中钌的萃取分离。

35.7.1 OsO_4、RuO_4 的萃取

溶剂萃取中，四氯化碳及氯仿等常作为稀释剂，但对于锇、钌也可作为萃取剂使用，其萃取机理类型为简单分子萃取（或称物理分配），OsO_4 和 RuO_4 可用四氯化碳或氯仿从无机酸中萃取出来。用四氯化碳萃取时，在 25℃、离子强度 $I=0$ 的酸性溶液中，OsO_4 分配比为 13；若离子强度 $I=1$，则分配比为 14.8；若溶液酸度为 1 mol/L，则分配比增大为 19.1；在碱性溶液中，不易萃取。RuO_4 在四氯化碳和水之间的分配比，25℃时为 58.4。用四氯化碳萃 RuO_4 的适宜酸度为 pH = 4；在酸度更高的溶液中萃取，其分配比差不多相同。

用四氯化碳或氯仿从硝酸或硫酸溶液中萃取 OsO_4 和 RuO_4 时，只有极少数的无机物共萃。因此，在分析化学上用萃取法测定锇、钌比用蒸馏法更为迅速有效。原液中 $m_{Os}/m_{Ru} < 10$ 时，锇可在钌氧化前用四氯化碳萃取出来。少量钌和大量锇并存时，则需要进行多次萃取才能达到分离目的。

在锇、钌分离过程中，为防止钌与锇共萃，可用硫酸亚铁还原 RuO_4，还原后即使硝酸加到 5 mol/L，钌也不能再氧化成四氧化物而不被萃取，此时锇却能很好地被萃取；用含 1% 硫脲的 1 mol/L H_2SO_4 溶液可有效反萃锇。碱溶液可从有机相中反萃钌，如 2 mol/L NaOH 或 KOH 皆是有效的反萃剂。用含有还原剂（如亚硫酸、氧化亚砷或硫氰化钠）的水溶液也可以反萃钌，称为还原反萃，即将钌还原成不被萃取的低价状态而从有机相中反萃下来。RuO_4 对萃取剂具有还原作用，故萃取剂除了水溶及机械夹带损失外，还会因被还原而造成损失。

35.7.2 盐酸介质中锇、钌的萃取

TBP 可以从盐酸介质中萃取锇、钌。3 ~ 4 mol/L HCl 时，Ru 分配比最大为 0.6；4 ~ 5 mol/L HCl 时，Os 分配比最大为 6。三丁基氧化膦可以萃取锇的卤化物，其萃合物为 $[(Bu_3PO)_4(H_3O)_2]\cdot(OsCl_6)$ 和 $[(Bu_3PO)_4(H_3O)_2](OsBr_6)$。四癸基卤化磷从盐酸溶液中萃钌的能力大于中性磷酸酯和叔胺。

溶液中加入浓 NaOH 和 5% NaClO 溶液，在 3 ~ 4 mol/L HCl 条件下水浴保温，实验证明，可使金属钌粉定量转变为 $RuCl_6^{2-}$ 状态，并在 24 h 内稳定存在。低酸度下，NaClO 和 NaCl 对 $RuCl_6^{2-}$ 的稳定性有保护作用。

用 N_{1923}（伯胺）、二壬胺 DNA（仲胺）、三壬胺 TNA（叔胺）、N_{263}（季胺）- 煤油溶液萃取 $RuCl_6^{2-}$，都可达饱和（见图 35-70）。应用斜率法测定发现，当萃取剂质量分数大于 8% 时，N_{1923}、DNA、TNA、N_{263}（伯胺、仲胺、叔胺、季铵）萃取 $RuCl_6^{2-}$ 的反应式分别如下：

$$RNH_3^+Cl^-_{(O)} + RuCl^{2-}_{6(A)} + H^+_{(A)} \rightleftharpoons RNH_3\cdot RuCl_6^- \cdot H^+_{(O)} + Cl^-_{(A)}$$

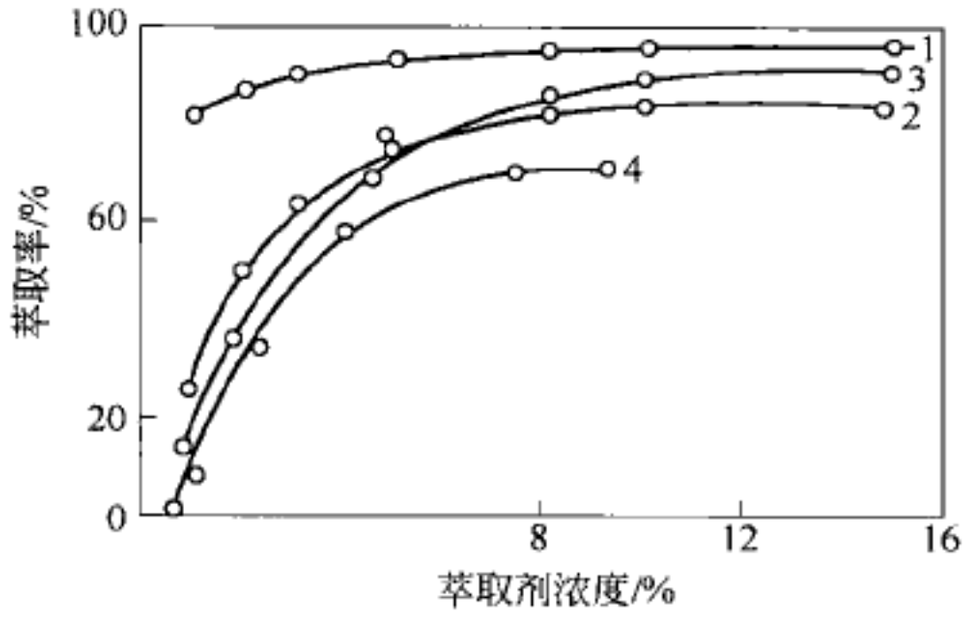


图 35-70 不同萃取剂浓度与 Ru 萃取率的关系

($c(H^+)=3.0\ mol/L, c(RuCl_6^{2-})=3.3\times10^{-2}\ mol/L$)

1—N_{1923};2—DNA;3—TNA;4—N_{263}

$$2R_2NH_2^+Cl^-_{(O)} + 2RuCl^{2-}_{6(A)} + H^+_{(A)} \rightleftharpoons (R_2NH_2)_2 \cdot Ru_2Cl_{12}^- \cdot H^+_{(O)} + 2Cl^-_{(A)}$$

$$2R_3NH^+Cl^-_{(O)} + RuCl^{2-}_{6(A)} \rightleftharpoons (R_3NH)_2 \cdot RuCl_6^- \cdot H^+_{(O)} + 2Cl^-_{(A)}$$

$$3R_1R_3N^+Cl^-_{(O)} + RuCl^{2-}_{6(A)} \rightleftharpoons (R_1R_3N^+)_3 \cdot RuCl_6^{2-} \cdot Cl^-_{(O)} + 2Cl^-_{(A)}$$

对 DNA 和 N_{263} 而言,有机相中的萃合物可能存在混合状态,即为 $R_2NH_2 \cdot RuCl_6^- \cdot H^+ + (R_2NH_2)_2 \cdot RuCl_6$ 和 $(R_1R_3N^+)_2RuCl_6 + (R_1R_3N^+)_3RuCl_6 \cdot Cl^-$。

用 TOA 从盐酸溶液中萃取 Ru^{3+}、Ru^{4+} 和 Ru^{6+} 时,最容易萃取的是 Ru^{6+},最难萃取的是 Ru^{3+}。季铵盐从盐酸溶液中萃取钌时,萃合物为 $(R_4N)_3Ru_2Cl_9$ 和 $(R_4N)_3[Ru_2O(H_2O)Cl_9]$ ($R=C_8H_{17}$)。季铵盐对 Ru^{4+} 的萃取能力大于 Ru^{3+},并很快建立萃取平衡。

35.7.3 硝酸介质中锇、钌的萃取

用 TBP 从硝酸溶液中萃钌时,最易萃取的配合物为 $H_2Ru(NO)(NO_3)_5$ 和 $Ru(NO)(NO_3)_4(H_2O)$,并发生反应:$Ru(NO)(NO_3)_3(H_2O)_2 = [Ru(NO)(NO_3)_3(H_2O)(OH)]^- + H^+$,生成不被 TBP 萃取的配阴离子。当使用 TBP – 煤油(或乙二醚)萃取钌时,进入有机相中的 RuO_4 将会很快被还原并自发反萃出来。萃取钌的最适宜酸度为 0.12 ~ 0.20 mol/L HNO_3,增大酸度会使钌萃取率下降。生成的萃合物是 $Ru(NO)(NO_3)_2 \cdot 2TBP$。

含磷萃取剂对钌的萃取能力为:磷酸酯 < 膦酸酯 < 次磷酸酯 < 氧化膦。对同一含磷萃取剂,钌的分配比大小在不同水相溶液中的次序为:$H_2SO_4 > HCl > HNO_3$。使用 TBP、TOA、TOPO、TiOPO 萃取 $Na_2[Ru(NO)(NO_2)_4(OH)]$ 时,萃取能力大小顺序为:TOA > TOPO > TiOPO > TBP。高酸度下发生交换反应,生成 $(TBPOH)_2[Ru(NO)(NO_2)_4(OH)]$;低酸度下则生成内配位配合物 $[Ru(NO)(NO_2)_2(TBPO)_2OH]$。用 HNO_3、NH_4OH、$(NH_4)_2CO_3$、NaOH 反萃钌时,从 TBP 中反萃最容易,而从 TOA 中反萃最难。

在硝酸介质中,含氧萃取剂萃取钌的能力大小次序为:酮 > 醇 > 醚、酯。

不同胺萃取钌能力的次序为:伯胺 < 仲胺 < 叔胺。用胺萃取钌硝酸盐时发现,使用己烷稀释剂较使用四氯化碳好;在一些无机酸中,胺的萃取能力大小次序为:$F^- > CH_3COO^- > HSO_4^- > Cl^- > NO_3^- > Br^-$。

TOA 或 TiOA 可从硝酸介质中萃钌,生成的萃合物为 $Ru(NO)(NO_3)_3 \cdot 2TOA \cdot HNO_3$

或 $Ru(NO)(NO_3)_3 \cdot 2TiOA \cdot HNO_3$；属于加合机理萃取，相比增大，钌分配比显著增大。

南非 Lonrho 精炼厂应用萃取法分离钌，萃取前先氧化蒸馏锇，然后加入硝酸、甲酸、亚硫酸钠或水合肼，使钌还原为 $[Ru(NO)Cl_5]_2$，再用叔胺或 TBP 萃取。

用季铵盐萃取钌的亚硝酰卤配合物 $[Ru(NO)X_5]^{2-}$（$X = Cl^-$、Br^-、I^- 等）时，卤素元素对钌分配比的影响次序为：$Cl^- < Br^- < I^-$。在水相中存在的酸对钌分配比的影响次序为：$CH_3COOH > HCl > HNO_3 > HClO_4$；反萃时，这些酸对其反萃能力的次序则相反。

35.8　常用萃取设备及技术

35.8.1　常用萃取设备

可用于萃取的设备种类、形式很多，并仍在不断发展和革新。对于铂族金属冶金，最常用的萃取设备是混合澄清器、萃取柱和离心萃取器这 3 类。

混合澄清器是最早研究和应用的萃取设备，目前仍在工业生产中广泛使用。这种设备具有效率高（一级萃取效率：工业规模可达 90% ~95%，小型试验几乎可达 100%），结构、制备简单，适应性强，运行稳定等优点。不足之处在于：两相接触时间长，达稳态慢，液体滞留量大（萃取剂存留量大，一次投资多），每一级需要动力搅拌且占用一个大的空间，占地面积大。

最简单的混合澄清萃取桶相当于一个单级的混合澄清器，结构见图 35-71。桶底多做成盘形或半球形，以减少死角，并在桶壁上安装挡板。该设备仅在有时进行实验室及小型间歇生产时使用，混合和澄清过程按先后顺序间歇进行，即向桶内加入萃取的水相和有机相，搅拌使两相混合，接近或达到萃取平衡后停止搅拌，静置、分相后分别放出。

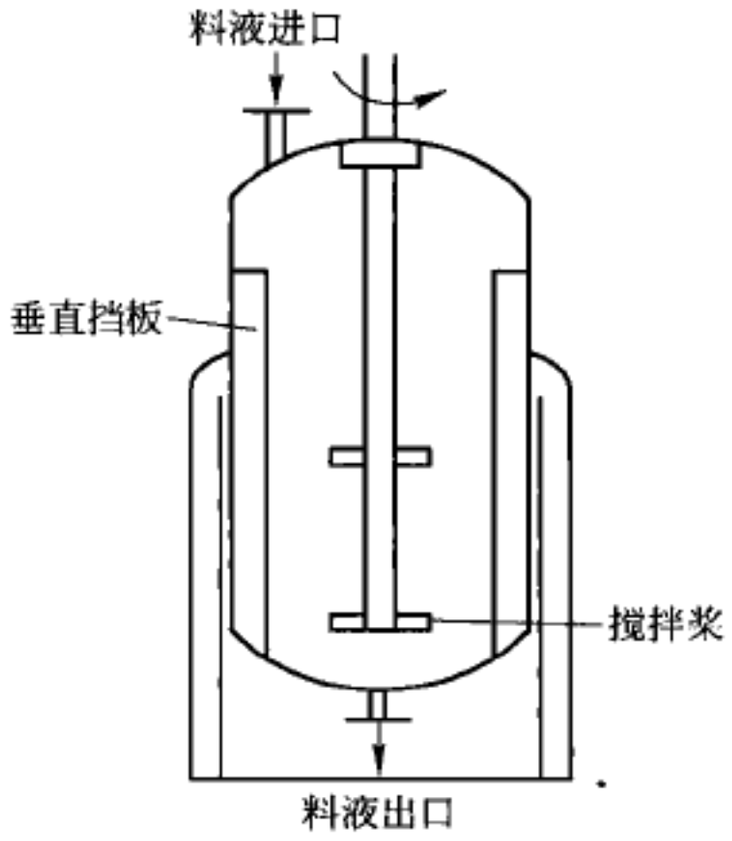


图 35-71　混合澄清萃取桶

通常应用于生产的混合澄清器，由混合室及沉降室两部分构成，结构原理见图 35-72。即在混合室内靠机械搅拌使两相充分接触而混合，然后两相混合液进入该级沉降室（澄清室）进行重力分相，每一个这样的单元构成一级。

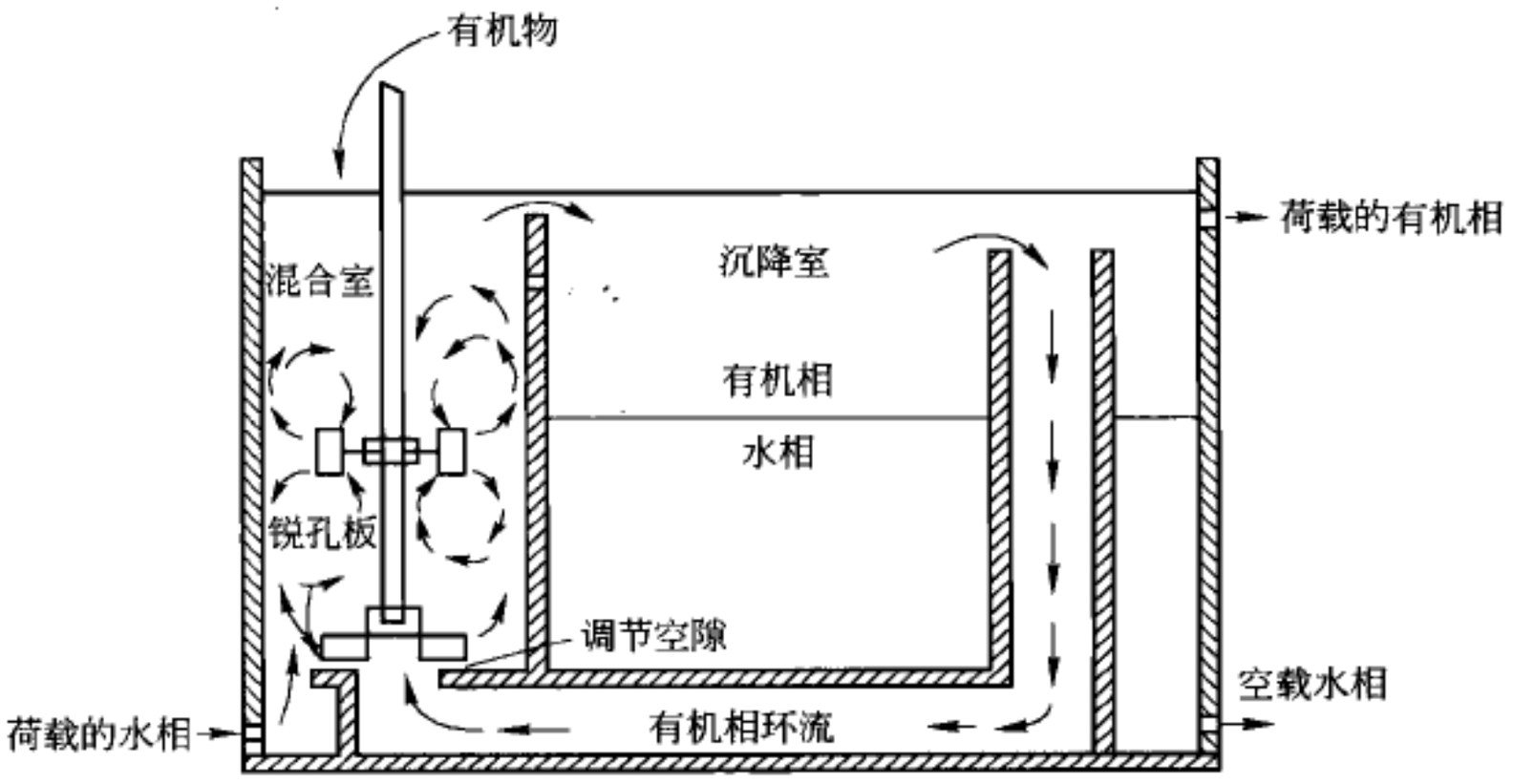


图 35-72　一级混合澄清器剖面示意图

实用的混合澄清器一般有 3 种结构形式，其特点及适用范围见表 35-15。混合室内，搅拌器不但使两相充分接触，还要使水相能由次级澄清室抽入混合室，一般采用的有泵式和桨叶式两类。箱式混合澄清器通常利用水力学平衡关系并借助于搅拌器的抽吸作用，水相由次级的澄清室经过重相口进入混合室，而有机相则由上一级澄清室自行流入混合室，相互连接为多级萃取系统。就混合澄清器的同一级而言，两相是并流的；但是就整个系列而言，两相的流动是逆流的。

表 35-15 混合澄清器的几种类型及其特点和适用范围

萃取设备类型	特 点	适用范围
混合室集中在一端的混合澄清器	处理量可大可小，操作可间断、可连续；液面好控制，无回流现象；混合室、高位槽集中在一端，操作、清槽、维修方便；液流管较长，易堵塞	多级萃取；萃取过程有结晶物析出时，需定期清槽
混合室、澄清室交替摆布式混合澄清器	液流管短，流速快，不易堵塞；液面不太好控制，有回流现象；不宜间断作业	多级萃取，连续作业；萃取过程不需经常停车清槽
浅池挡板式混合澄清器	箱体内无管道连接，流速快，处理量大；液面不好控制；清槽困难	连续作业，大批量生产；萃取过程无结晶产生

一种新型的 NCE 高效混合澄清萃取器已取得专利，其结构见图 35-73。

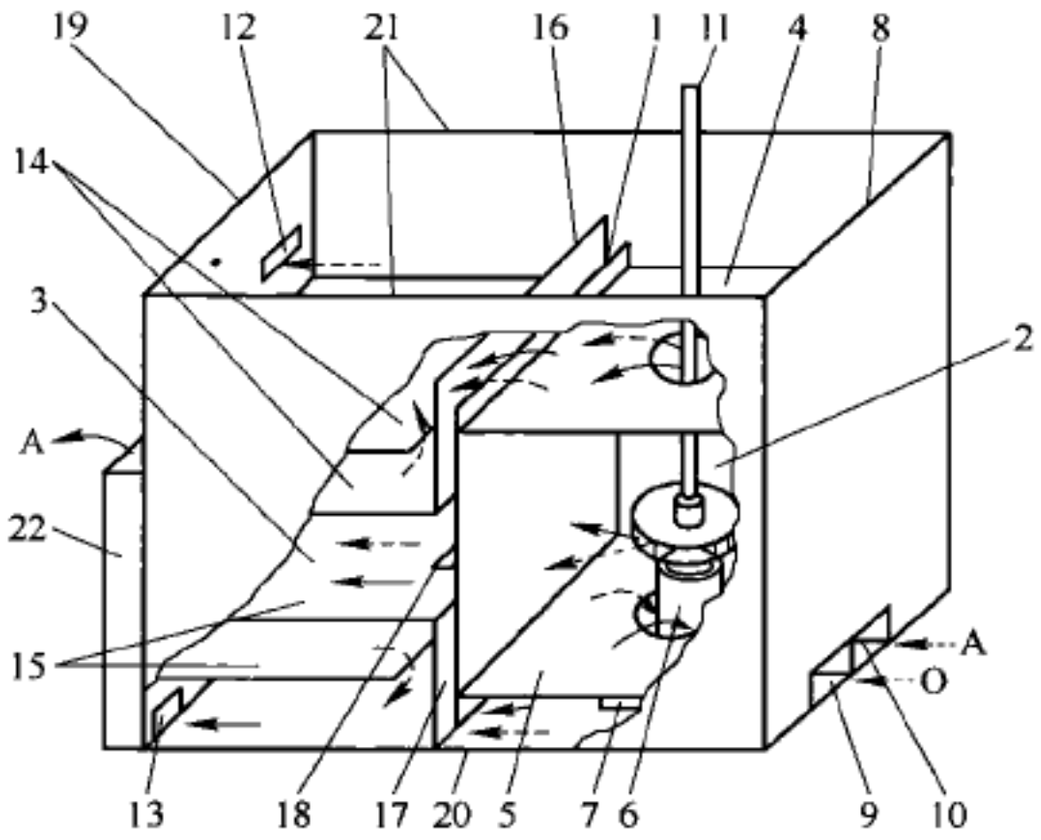


图 35-73 NCE 高效混合澄清萃取器

1—垂直隔板；2—混合室；3—澄清室；4—上挡板；5—下挡板；6—中心导流管；7—轻相、重相导流槽；8—端板；9—轻相入口；10—重相入口；11—泵式叶轮搅拌器；12—轻相出口；13—重相出口；14—上组合挡板；15—下组合挡板；16—上导流板；17—下导流板；18—挡流板；19—后挡板；20—底板；21—侧板；22—重相堰

混合室有轻相、重相入口，搅拌器和中心导流管；澄清室内有轻相、重相出口，上、下导流板、挡流板，上、下组合挡板。该装置的优点是结构简单，级效率高，相夹带少，有机相挥发少，占地面积比一般萃取装置可减少 50% 以上，各种挡板及混合区位置活动可调；用于酸度较高的萃取体系时可避免酸挥发；在没有相回流装置的情况下，能调节混合区的混合相比。该高效混合澄清萃取器在中国镍、钴萃取分离工艺中已得到推广使用。

萃取柱由一个在塔壳上有环形圆盘的垂直塔以及固定在垂直轴上的圆形转盘组成（见图 35-74），转盘沿柱的垂直方向均匀隔在固定盘中间。中心轴转动造成两相分散接触、逆

流漂移，从而在塔顶发生分相。还有一种形式是脉动柱，即由于脉动作用（如由一个拆除逆止阀的往复泵产生）使两相通过横跨全柱的多孔板彼此分散。萃取柱占地面积少，性能介于上述两种设备之间，但效率相对较低，应用较少。

离心萃取器是新发展起来的一种高效液－液萃取设备，具有许多优良的性能，如结构紧凑，靠机械搅拌混合，借助离心力分相；两相接触时间短，适用于传质速度快的萃取体系，平衡速度快，易于达到平衡；溶剂一次装料量少，液体滞留量小，开车、停车方便；处理量大，设备占地面积小。但其结构复杂，加工精度要求高，造价高，维修困难，成本较贵。该装置在有色冶金中已得到成功应用，获得了满意效果。其结构见图 35-75。该设备适合于连续作业、大批量生产，萃取过程无任何乳化结晶产生。随着研究工作的不断深入和技术创新，它在铂族金属冶金中将具有广泛的应用前景。

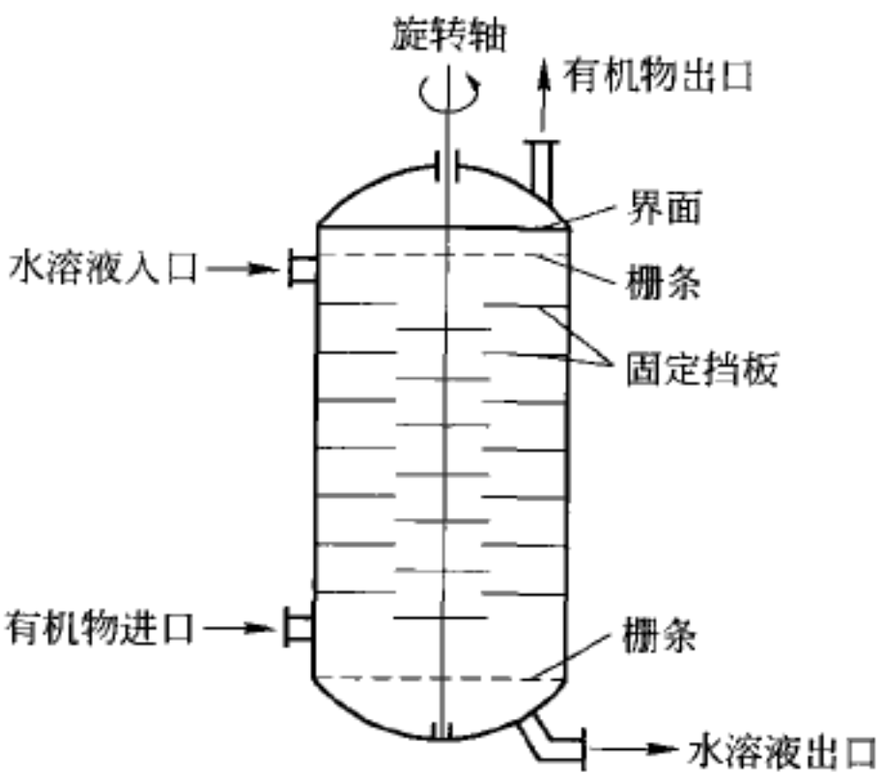


图 35-74 萃取柱结构示意图

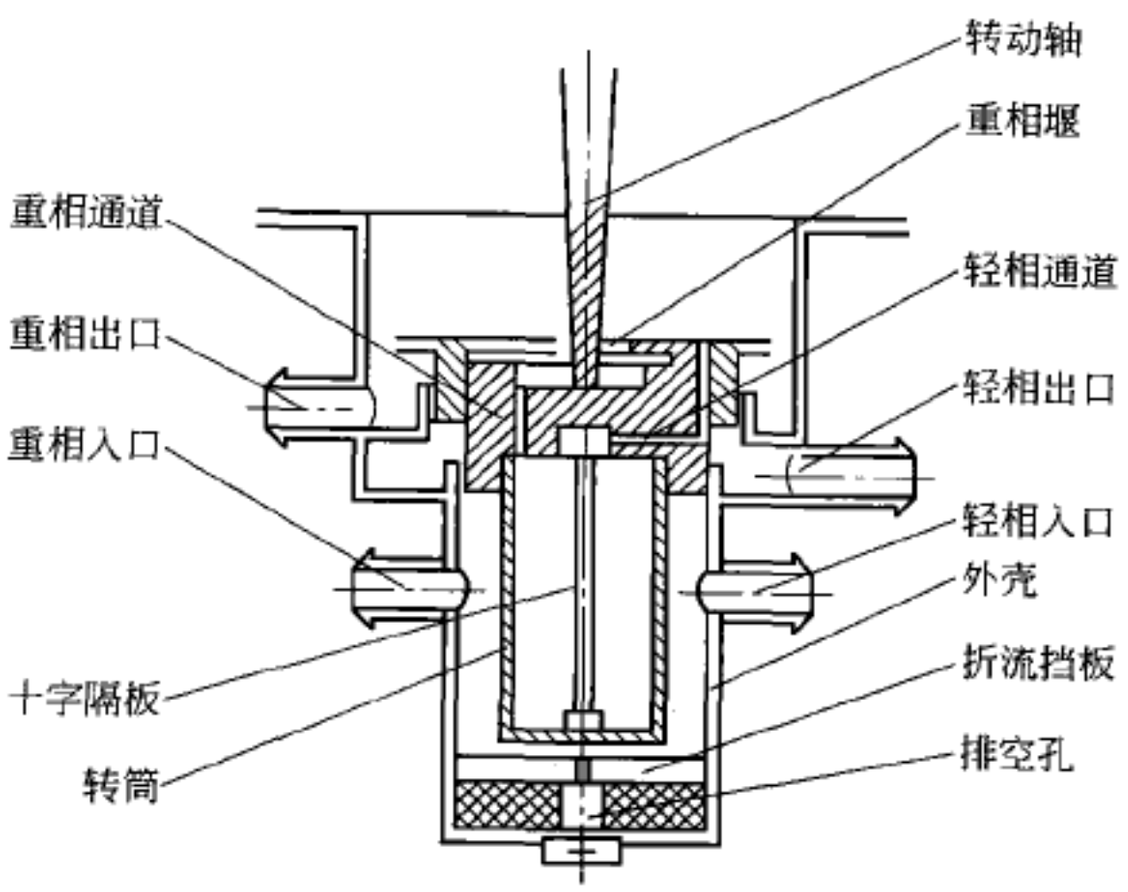


图 35-75 离心萃取器结构示意图

生产中常需按工艺要求将多个单级萃取器连接，也可按要求设计为一个整体设备。如一种全逆流混合澄清萃取器，其结构（见图 35-76）和操作特点是：混合室只开两个相口，上相口进有机相和出混合相（目的是出水相），下相口进水相和出混合相（目的是出有机相），两相在混合室和澄清室中都是全逆流流动，其液流的流向见图 35-77。该设备的特点是：结构简单，设备紧凑，级效率高，能耗低，溶剂损失少，污物不积累，操作简便，运行稳定。

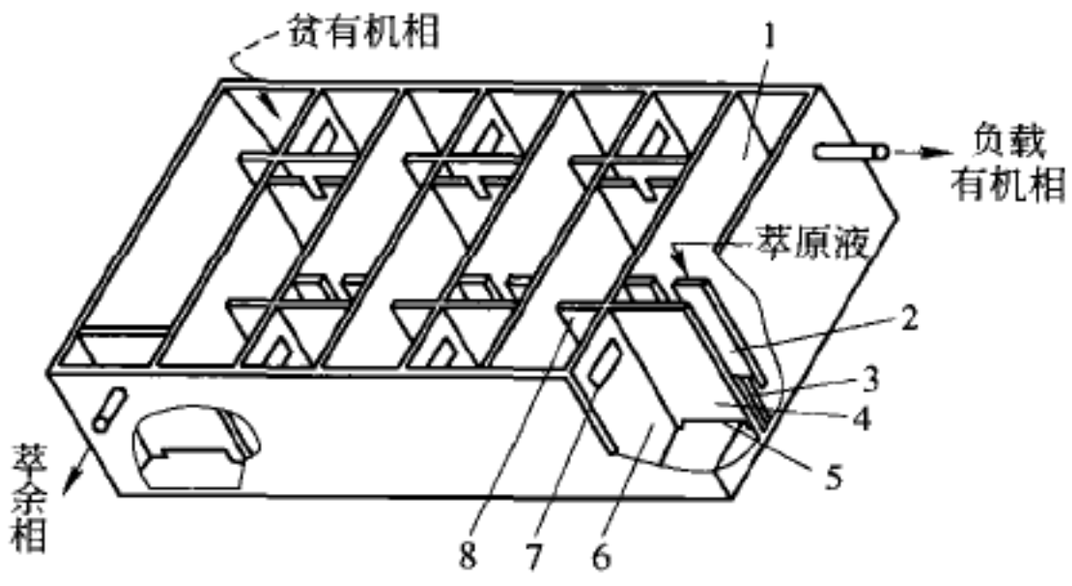


图 35-76 全逆流混合澄清萃取器结构简图

1—澄清室；2—轻相堰；3—重相堰；4—隔板；5—下相口；6—混合室；7—上相口；8—挡流板

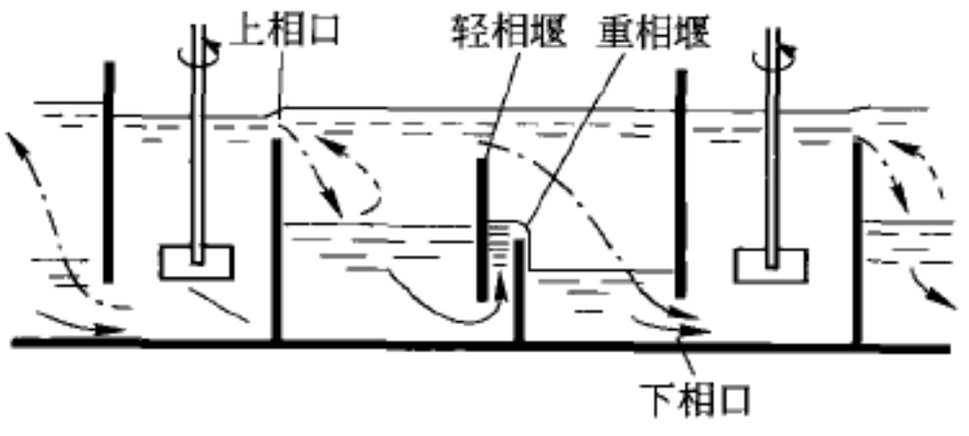


图 35-77 全逆流混合澄清槽内液流流向示意

——重相；- - - -轻相；— · —混合相

由于贵金属价格昂贵，所用萃取剂的价格一般也较贵，因此希望设备中的滞留量小；更重要的是，贵金属在有机相中的停留时间要短，以利于反萃，故近年来选用离心萃取器为主要萃取设备的报道增多。如用二异辛基亚砜从盐酸体系中萃取铂，选用 10 台离心萃取器串联，其中 4 级为萃取段，2 级用于洗涤，4 级用于反萃取。经过一年多的考核，设备运行稳定，分相良好，各项工艺指标均达到小试水平。

35.8.2 常用萃取技术

生产实践中，一次萃取通常不能达到分离要求，含有被分离物质的水相必须与有机相多次接触才能得到纯产品。这就需要连接若干个萃取器，进行多级萃取。通常，按照有机相与水相的流动方式，萃取技术分为错流萃取和逆流萃取两大类，其主要特点是：

（1）错流萃取。将萃取后的萃余水相再次和新鲜萃取剂接触进行萃取，直至萃余水相中的贵金属降到要求为止。此种方式萃取剂用量大，有机相中贵金属浓度低，所得反萃液的浓度也低；但设备简单（在试验室甚至用分液漏斗人工操作就能进行），可用较少的试料有效考查所选萃取剂的各级萃取效果。在进行试验室小型试验时，常采用这种萃取方式。

（2）逆流萃取。水相从第 1 级进入，从最后 1 级出来；而有机相正相反，从最后 1 级进入，从第 1 级出来，即水相与有机相按相反的方向移动，故称为逆流萃取。萃余水相总是和较新的萃取剂接触，最后分别在第 1 级得到含高浓度被萃金属的有机相，从末级流出被萃金属已降至低含量的水相；在 n 级逆流萃取中，只需从第 n 级加入一份萃取剂，这时有机相的用量只为错流萃取的 $1/n$，萃取级数越多，用量相对越少，且易于实现连续生产和自动控制。因此，在实验室台架实验、半工业实验和工业生产中，常采用这种萃取方式。

错流萃取和逆流萃取所需的理论萃取级数，都可用分配系数、萃取率、组分浓度、流量和所要求的产品纯度、萃余液中被萃金属的残留浓度等参数，通过公式计算；或用萃取等温线求出，然后再通过实验进行验证。随着计算机技术的发展和新开发的计算程序问世，现在这类计算已能快速、高效地进行，甚至还可通过计算机模拟萃取过程，以节约人力、物力。

根据工业生产流程中采用的萃取器或连接方式，萃取技术还可分为单级萃取、多级逆流萃取和离心萃取，见表 35-16。

表 35-16 几种萃取技术的特点及适用范围

萃取技术	特 点	适用范围
单级萃取	萃取容量大，对料液的适应性广，乳化结晶问题能处理，间断作业，生产处理量小，溶剂损耗较大	适应于萃取分离料液中一种或几种高浓度的金属离子
多级逆流萃取	处理量可大可小，萃取选择性强，萃取容量较小，乳化结晶问题不好处理，对料液的离子浓度、清亮度都有一定的要求，溶剂损耗较小	适应的萃取容量为 10 g/L 以下
离心萃取	萃取速度快，处理量大，容量小，对料液浓度要求严格，不允许有任何悬浮固体及乳化结晶问题	适应于处理金属离子浓度低、体积大的料液

35.8.3 协同萃取

萃取过程中，若单一萃取剂不能满足分离要求，可使用多种萃取剂。这种含有 2 种或 2 种以上萃取剂的萃取体系，称为二元或多元萃取体系。其中，若金属离子的分配比 $D_{协}$ 显著

大于萃取剂单独使用时的分配比之和 $D_{加和}$（$D_{加和}=D_1+D_2$），即认为具有协同效应；反之，若 $D_{协}$ 显著小于 $D_{加和}$，则认为有反协同效应；若 $D_{协}=D_{加和}$，则无协同效应。有协同效应的萃取体系称为协萃体系，没有协同效应的萃取体系可称为理想二元或多元萃取体系。严格的理想二元或多元萃取体系是没有的。

按照徐光宪等建议的协萃体系分类法，协萃体系主要分为以下几种：

（1）二元协萃体系（或称二元异类协萃体系），是指由两种不同类型的萃取剂组成的协萃体系，可分为螯合与中性配合协萃体系（AB 类）、螯合与离子缔合协萃体系（AC 类）、中性配合与离子缔合协萃体系（BO 类）3 类。

（2）二元同类协萃体系，由两种同类型的萃取剂组成，它可分为螯合协萃体系（A_1A_2 类）、中性配合协萃体系（B_1B_2 类）、离子缔合协萃体系（C_1C_2 类）3 类。

（3）三元协萃体系，由 3 种萃取剂组成的协萃体系，可分为螯合、中性与离子三元协萃体系（ABC 类），螯合、中性三元协萃体系（A_1A_2B 类或 AB_1B_2 类），螯合、离子三元协萃体系（A_1A_2C 类或 AC_1C_2 类），中性、离子三元协萃体系（B_1B_2C 类或 BC_1C_2 类）。

任何协萃体系都必须满足配位数饱和原理、电中性原理、丧失亲水性原理、最小电荷密度原理、配位取代作用、空间阻碍作用和稀释剂效应等。

贵金属协同萃取，目前研究最多的是 BB 类、BC 类、AB 类协萃体系。在盐酸介质中，研究最多的是金、钯和铂的协同萃取，铱和钌的协同萃取仅有少量报道，而铑、锇和银的协同萃取还未见报道。由于贵金属的动力学惰性以及它们在水相中价态和配合物状态的复杂性，寻找合适的协萃体系是不容易的，许多二元体系均未研究，协萃机理和协萃萃合物的组成还不十分清楚；三元体系及稀释剂的协同效应等还很少见报道。

35.8.4　铂族金属萃取工艺设计

萃取分离具有产能大，回收高，成本低，操作简便，易于控制和连续作业等优点。但是，只有在切实从料液实际出发，精心选择萃取体系，确定最佳条件，选择好的萃取工艺和萃取设备时才能充分发挥其优点。贵金属料液全萃取分离工艺往往有其突出优点，但关键是能否妥善处理好各贵金属萃取工艺之间的相互衔接问题，并获得最佳的技术经济指标。因此，必须从实际出发，充分发挥各种技术的特点，进行最优组合，不盲目追求“全萃取”，经过细致、认真地实验验证后再做确定。

35.8.4.1　选择最佳的萃取分离条件

选择最佳的萃取分离条件，主要是：

（1）选择适宜的水相酸度，控制好溶液的氧化还原电位，调整好贵金属离子的价态和配合物状态；认真考虑盐析剂的影响，注意利用被萃取物价态的改变来分离贵金属。

（2）选择萃取剂、稀释剂和添加剂的最适宜类型及浓度，注意有机相中杂质的影响等因素。实现贵金属元素之间的相互分离，不仅要选择各贵金属元素的特效萃取剂，遵循分离的难易次序；还可利用萃取和反萃取速率不同等特点分离贵金属，或利用多次洗涤、选择反萃条件等措施以提高分离效果。乳化、第三相是萃取中经常遇到的现象，它不仅妨碍萃取过程顺利进行，而且使分离效率降低、消耗增加，成本提高。因此选择有机相时，必须考虑是否会产生乳化和生成第三相，并找出其成因和消除办法。

35.8.4.2 萃取工艺的设计

(1) 设计原则,主要有:流程结构紧凑,尽可能减少级数,避免溶剂的预处理,力求萃取体系两相闭路循环,不排出对环境产生污染的物质;平衡时间短,对料液组分和流量变化适应性好;萃取剂净交换容量大,化学稳定性好,易于分相,不产生稳定的乳化物;萃取器结构简单,效率高,能力大,易于操作;萃取剂、溶剂等一次投入量少,夹带损失少,回收方法简单且投资省,运作费用低;充分考虑产品方案、流程的合理性,工艺参数的可靠性、先进性。

(2) 设备和管道材质的选择。贵金属溶剂萃取体系经常会含有腐蚀性物质,应据此选择设备和管道、阀门的材质。通常溶剂萃取在不太高的温度(低于 60℃)和常压(离心萃取器除外)下进行,一般情况下可使用一些合成材料,如聚氯乙烯、增强聚酯树脂、充填热固树脂等。在水相和有机相均为腐蚀性物质的苛刻条件下,选材尤为重要。

贵金属料液多系盐酸或盐酸 - 硫酸混合体系,萃取剂多为二丁基卡必醇(DBC)、磷酸三丁酯(TBP)、三烷基胺(N_{235})、三硫基氧磷(TRPO)等,稀释剂多数是含烷烃或少量芳香烃的溶剂。目前,稳定性能够全面适应如此苛刻的条件要求的材料为数不多。常用材料中,不锈钢不适用于盐酸介质,聚乙烯容易变形,聚酯树脂材料会发生皂化。在国外,混合澄清器多采用石棉酚醛耐酸塑料制成(即苯酚甲醛缩聚树脂加石棉充填料制成的塑料,商品名:美国 Haveg41,俄罗斯 Фаолит,德国 Kela),所有泵、阀门和管道用内衬聚四氟乙烯的玻璃钢制造,各种溶液贮槽由内衬聚酯树脂的钢或酚醛树脂玻璃钢制造,有机相贮槽和集液槽用 Haveg 材料制造,搅拌器由玻璃纤维聚酯树脂制造。在中国,最初采用有机玻璃制成双混合室混合澄清萃取器,优点是外观光滑透明,易于观察分相情况,缺点是对制作工艺要求严格,长期使用后渗漏严重。后来用聚氯乙烯(PVC)塑料制成混合澄清萃取器和溶液贮槽、管道等,优点是制作工艺要求不严,易于焊接、修补;缺点是不易观察分相情况。近年来,又先后采用增强聚氯乙烯(UPVC)、聚丙烯(PP)等塑料制成混合澄清萃取器和溶液贮槽、管道等。增强聚氯乙烯(UPVC)既可以黏接又可以焊接,而聚丙烯(PP)只能焊接,它们各有优缺点,尚有待经过长期工业应用的考验。

贵金属萃取过程规模较小,水相和有机相的流量控制往往缺乏大小适宜、使用方便的设备可供选择,再加上贵金属料液通常是盐酸介质,腐蚀性很强;而 DBC、TBP、TRPO 等有机相又对有机玻璃等材料产生溶胀作用,因此,初期试验中先后应用了玻璃转子流量计、蠕动泵等流量控制设备。近年来则采用聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)等塑料制成的流量控制设备,如翻斗流量计等。

(3) 生产过程准备,包括设备调试、充槽、试车等。参数控制包括相比、总流量(轻、重两相流量的总和)、搅拌强度、温度、相界面高度、分散带厚度、相间夹带、萃取率和分离系数等。

(4) 生产过程的实际操作,包括相型、流比的选择,固体悬浮物与界面絮凝物的处理、有机添加剂使用的控制、结构材料的选择、防火设施等。常见故障处理,包括防止冒槽、液泛、相界面波动大、非正常乳化层的增厚和发生跑、冒、滴、漏及有机溶剂回收措施等。

35.9 溶剂萃取的典型工艺流程

近年来,溶剂萃取分离贵金属的技术普遍受到重视,萃取剂和萃取工艺发展迅速,不少已用于工业生产。世界上几家大型、有代表性的工厂,例如国际镍公司阿克统精炼厂、俄罗斯远东克拉斯诺雅尔斯克精炼厂、英国 Royston 的 Matthey-Rusterburg 精炼厂、南非英帕拉铂

矿公司设在约翰内斯堡附近的斯普林精炼厂、曾处理 Inco 公司铂精矿的美国新泽西州的英高克公司精炼厂以及近年南非建成的处理该国西方铂矿公司部分精矿的郎侯精炼厂等，都已经使用溶剂萃取技术。中国金川有色金属公司也已采用贵金属萃取工艺流程进行生产。

35.9.1　国际镍公司阿克统(Acton)精炼厂

国际镍公司用高压羰基法精炼镍，富集贵金属的残渣并入炼铜工序，得到的铜电解阳极泥经酸处理获得的贵金属精矿送阿克统精炼厂处理，过去长期采用以沉淀－溶解为主的传统工艺处理，在 20 世纪后期已改为萃取分离工艺，见图 35-78。

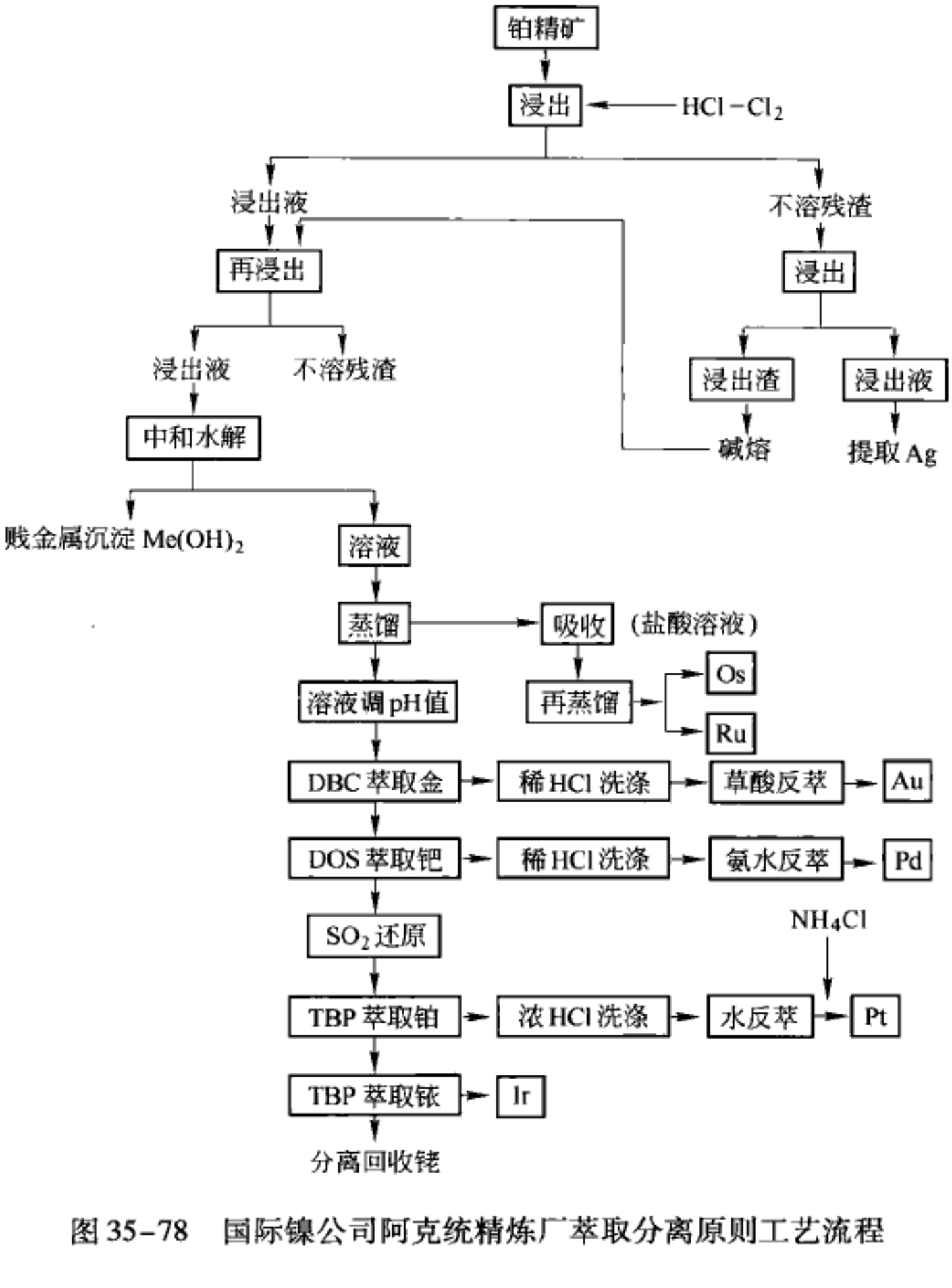


图 35-78　国际镍公司阿克统精炼厂萃取分离原则工艺流程

主要工序和各种金属的分离情况简述如下：

90～95℃下用盐酸－氯气溶液溶解原料，不溶残渣经氨水除银后，加氢氧化钠在 500～600℃下碱熔，用盐酸－氯气溶解；溶液除去过剩氯气，经氢氧化钠中和，加入溴酸钠溶液水解除去贱金属，蒸馏锇、钌，用稀盐酸溶液吸收。水解生成的铜等贱金属氢氧化物可过滤除去。

溶液盐酸浓度调到 3～4 mol/L，用二丁基卡必醇 2 级逆流萃取，控制有机相中金的质量浓度为 30 g/L，萃金残液金质量分数小于 1 μg/g；1～2 mol/L HCl 溶液，相比为 1，3 级逆流

洗涤负载有机相,用热草酸溶液还原反萃金。产品纯度达 99.99%。萃金残液用二正辛基硫醚(脂肪烃作稀释剂)萃钯,由于同样能够萃取金,故要求萃金残液中金含量很低。因萃取速度慢,需数小时才能达到平衡,操作在搅拌槽内分批进行。经过 1 级萃取,残液中钯质量分数小于 1 μg/g。负载有机相经盐酸洗涤后,用氨水反萃形成 $Pd(NH_3)_4C_{l2}$,再用盐酸酸化得到钯盐,所得金属钯的纯度大于 99.95%。

萃取钯残液酸度调到 HCl 5 ~ 6 mol/L,通入 SO_2 使 Ir^{4+} 还原为 Ir^{3+},用 TBP 萃取铂。4 级逆流萃取后,残液中 Pt 质量分数为 20 ~ 59 μg/g;负载有机相用 5 ~ 6 mol/L HCl 洗涤,水 2 级逆流反萃,反萃液用氯化铵沉淀得到氯铂酸铵。金属铂纯度可达 99.95%。

将溶液中的 Ir^{3+} 氧化为 Ir^{4+},用 TBP 选择萃取铱。关于铑、铱的进一步萃取分离未见报道。

35.9.2 英国 Royston 的 Matthey-Rusterburg 精炼厂

Matthey-Rusterburg 精炼厂(MRR)处理南非矿产精矿及北美和欧洲市场的废催化剂,其全萃取流程见图 35-79。主要工序和金属分离情况简述如下:

含铂族金属的原料用氯气 - 盐酸溶解。银形成不溶氯化银留在渣中,过滤分离后精炼。

金以 $AuCl_4^-$ 形式溶解,用 TBP 或甲基异丁基酮(MIBK)萃取。

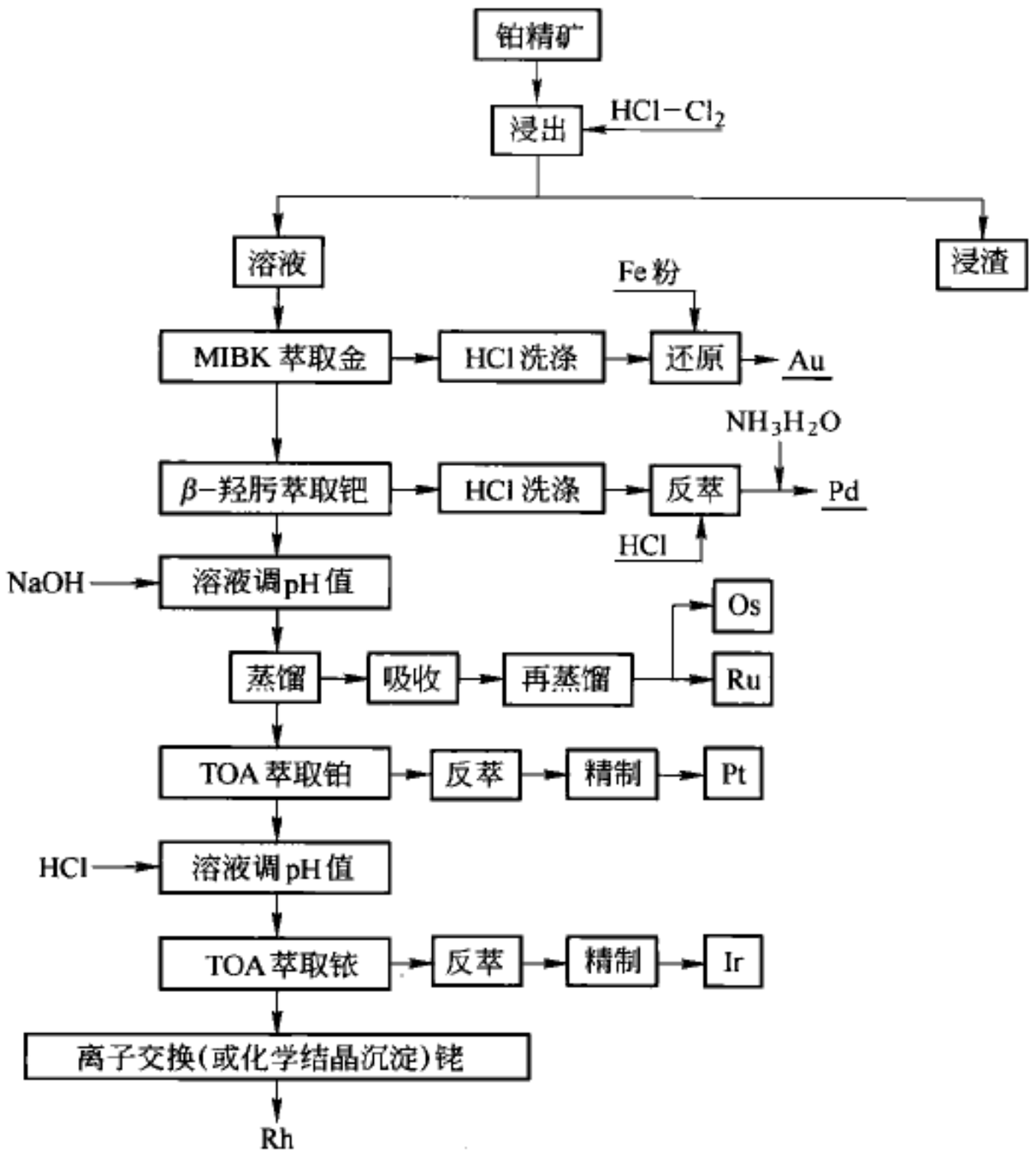


图 35-79 Matthey-Rusterburg 精炼厂贵金属萃取分离原则工艺流程

杂质元素(如铁、碲等)一道被萃取,用稀盐酸洗涤后,再用铁粉还原出金;用 β - 羟肟萃钯,其配位基交换反应为:

$$[PdCl_4^{2-}]_{(A)} + 2[RH]_{(O)} \rightleftharpoons [PdR_2]_{(O)} + 2H^+_{(A)} + 4Cl^-_{(A)}$$

由于萃取动力学慢，加入有机胺作加速剂。与钯一同萃取的铜可用稀盐酸洗涤除去，再用 5 ~ 6 mol/L HCl 反萃钯，然后加氨水生成二氯四氨钯。用 β - 羟肟萃取时，钯、铂分配系数之比为 1 : (10 ~ 10^4)。

加碱液中和溶液后，蒸馏回收锇和钌。

用 SO_2 将 Ir^{4+} 还原为 Ir^{3+}，用三正辛胺萃铂。反萃可用强酸或强碱，如用 10 ~ 12 mol/L HCl 反萃、氯化铵沉铂。

将 Ir^{3+} 氧化为 Ir^{4+}，调 $c(HCl) = 4$ mol/L，用三正辛胺萃取 $[IrCl_6]^{2-}$，然后酸洗，反萃回收。

铑可用离子交换法或化学结晶沉淀法使之与贱金属分离。

35.9.3　南非郎侯(Lonrho)精炼厂

郎侯精炼厂处理的原料中稀有铂族金属含量较高，工艺流程见图 35-80。

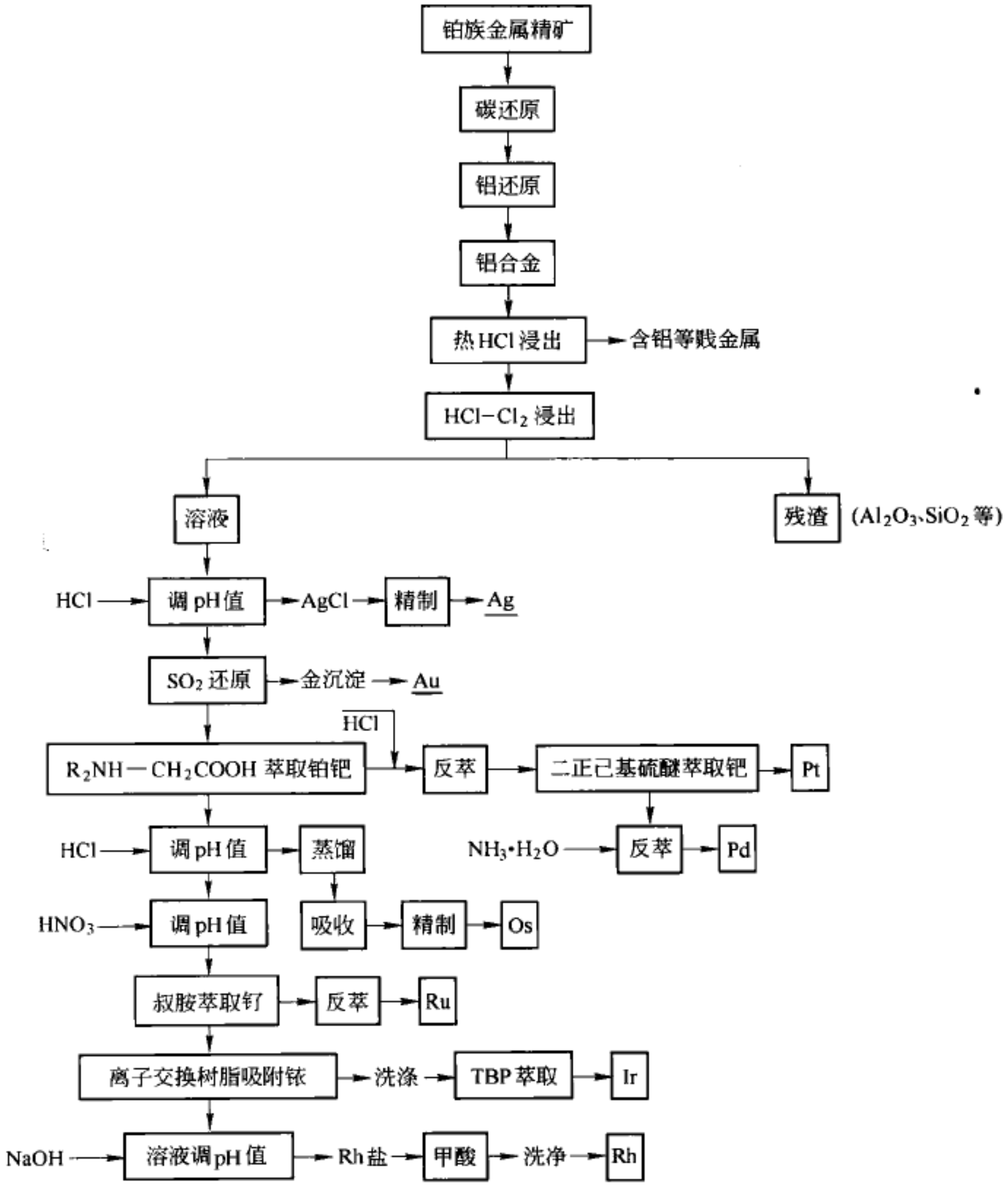


图 35-80　南非郎侯精炼厂贵金属萃取分离原则工艺流程

主要工序和金属分离情况简述如下：

为了加速稀有铂族金属（锇、铱、钌、铑）的溶解，首先用碳和铝还原，生成铂族金属与铝的合金，然后用盐酸 - 氯气浸出，得到贵金属的溶液。降低溶液酸度，析出氯化银，还原得金属银。用 SO_2 使金还原析出。

调整溶液酸度为 0.5 ~ 1.0 mol/L HCl，用仲胺的醋酸衍生物（$R_2NH—CH_2COOH$）共萃铂、钯，用盐酸反萃铂、钯。二烷基硫醚从反萃液中选择性萃取钯，使其与铂分离，然后用氨水反萃。

锇通过蒸馏转化为四氧化锇回收。除锇后的溶液加入硝酸，形成钌的硝基配合物，用叔胺萃取，10% NaOH 溶液反萃，生成钌的氢氧化物。萃取剂用盐酸洗涤后返回使用。萃取过程中 Ir 保持 +3 价以防被共萃。

溶液中的铱配离子用强碱性离子交换树脂吸附，然后用 SO_2 饱和溶液使铱转入溶液，再经 HCl 酸化、TBP 萃取。

溶液中的铑，加氯化钠、亚硫酸钠以钠盐形态析出，再溶解后加入氯化铵等，以铵盐形态回收。

35.9.4 中国金川有色金属公司

金川有色金属公司冶炼厂历经了从镍锍电解阳极泥中回收到从磨浮铜镍合金中直接提取；从传统的选择性沉淀分离工艺，个别采用萃取技术到现代的铂族金属精矿氧化蒸馏锇、钌，蒸残液萃取分离工艺（见图 35-81）的发展过程。

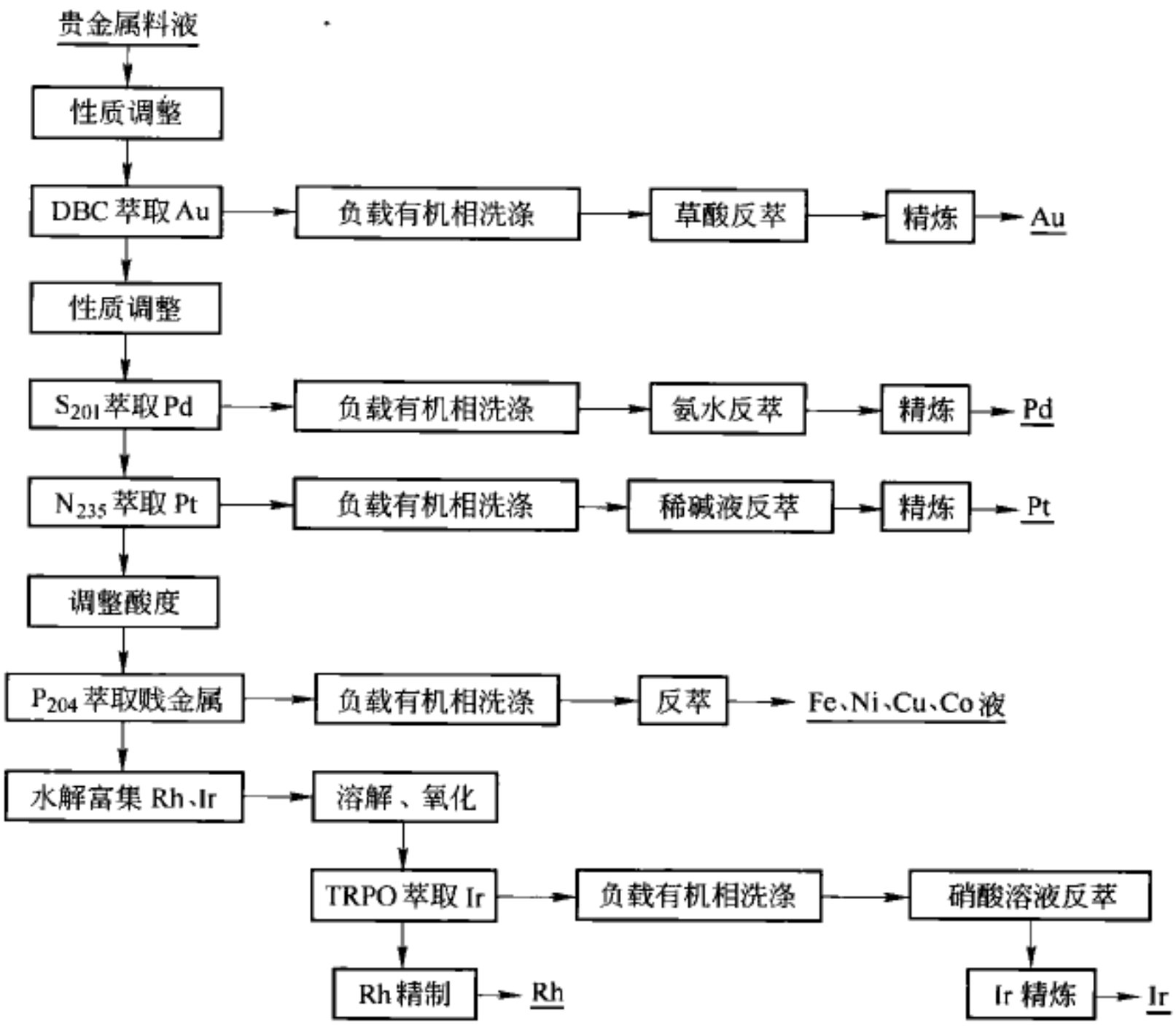


图 35-81 金川有色金属公司全萃取分离工艺

图 35-81 所示的工艺能够满足连续萃取分离的要求，分配系数、分离因素、萃取率、反萃率皆可达到较高指标，反萃液可与精炼工序衔接，产出合格产品，贵金属回收率比原来采用的铜置换、选择性沉淀分离工艺有显著提高。

2003 年 3—6 月，该流程进行的试生产主要工艺条件见表 35-17，各萃取的段料液成分见表 35-18。

表 35-17　金川全萃取分离试生产主要工艺条件

萃取段	萃取段		洗涤段		反萃段		再生段		平衡段		总级数
	流比	级数	流比	级数	流比	级数	流比	级数	流比	级数	
Au(Ⅲ)	1:1	8	2:1	5	间歇反萃		2:1	1	2:1	1	15
Pd(Ⅱ)	1.5:1	6	2:1	5	2:1	5	2:1	3	2:1	3	22
Pt(Ⅳ)	1.5:1	6	2:1	4	2:1	5	2:1	4	2:1	4	23
BMS	1.5:1	6	2:1	4	2:1	6	2:1	4	间歇皂化		20

表 35-18　金川全萃取分离试生产各萃取段的试料成分

萃取段		主要成分范围/g·L^{-1}								
		酸度/mol·L^{-1}	Au	Pd	Pt	Rh	Ir	Ni	Cu	Fe
萃取金	低	1.4	0.87	1.77	3.93	0.21	0.30	3.00	2.30	0.92
	高	4.0	2.83	4.53	9.82	1.42	1.18	7.20	8.60	2.02
萃取钯	低	1.5	0.005	1.53	2.01	0.12	0.16			
	高	2.2	0.036	6.16	14.3	2.56	2.43			
萃取铂	低	0.5	0.002	0.001	1.54	0.14	0.16			
	高	1.0	0.008	0.007	7.83	1.12	0.70			
萃取 BMS	低	0.1	0.002	0.003	0.01	0.18	0.10	0.57	1.55	0.38
	高	0.2	0.02	0.02	0.92	2.04	1.60	7.80	11.8	4.44

35.10　离子交换

35.10.1　离子交换树脂及交换机理

离子交换树脂是以某种有机化合物为惰性骨架，通过交联剂（多为二乙烯苯 DVB）和致孔剂（如汽油）成型，并引入活性功能基团构成的一种人工制剂，具有通过离子交换从溶液中提取或分离金属的特性。交联剂与螯合配位基反应，可制得螯合离子交换树脂。若将溶剂萃取的选择性和离子交换法的高效性有机结合，则可构成萃淋树脂。螯合树脂和萃淋树脂由于具有一系列优良特性，已引起重视。

离子交换树脂主要分为：以—SO_3H、—COOH、—PO_3H_2 等为活性基团的阳离子交换树脂，以—N^+R_3、—NR_2 等为活性功能基团的阴离子交换树脂，以—$N(CH_2COOH)_2$ 等为活性功能基团的螯合树脂。功能基团（其中有可交换的活性离子）牢牢地结合在具有三维多孔网状结构的惰性骨架上；平时呈电中性，发生交换反应时其中的活性离子定向移动，主要依靠静电引力与其他同电性离子等量交换。阳离子交换树脂的活性离子通常是 Na^+、H^+ 等，阴离子交换树脂的活性离子通常是 Cl^-、OH^- 等，并据此将树脂分为钠型、氢型、氯型和氢氧（羟）型，分别简写为 RNa、RH、RCl 和 ROH（R 代表树脂的惰性骨架和固定功能基团）。树

脂的骨架材料是惰性和疏水性的，但引入的功能基团是亲水性的，因此，接触水溶液后树脂会溶胀、产生很大的胀力，故在装填和使用时应留有足够间隙以防容器胀裂。

铂族金属冶金中常用的离子交换树脂，见表 35-19。

表 35-19 铂族金属冶金中常用的离子交换树脂

名 称	活性基团	新牌号	旧牌号	每克干树脂交换容量/mg	含水量/%	国外对照牌号
强酸性苯乙烯系阳树脂	$-SO_3^-$	001×4 001×7	731 (734) 732	4.5 4.2	55~65 45~55	Amberlite IR-118 (或 Dowex 50×4) Dower 50
强碱性季胺Ⅰ型苯乙烯系阴树脂	$-N^+(CH_3)_3$	201×4 201×7	711 717	3.6 3.0~3.2	50~60 40~50	Amberlite IRA-401 (或 Dowex 1×4) Amberlite IRA-400
弱碱性苯乙烯系阴树脂	$-NR_2$, $-NH_2$, $=NHR$	303×2	704	5.0	47~57	Amberlite IR-45
弱碱性环氧系阴树脂	$-NH_2$, $=NHR$, $-NR_2$	331	701	9.0	60~70	Duolite A-30B
强碱性均孔季胺Ⅰ型阴树脂	$-N^+(CH_3)_3$	JK 208	—	3.3	45	Amberlite IRA-400
强碱性大孔季胺Ⅰ型苯乙烯系阴树脂	$-N^+(CH_3)_3$	D201	—	3.0~3.6	40~50	Amberlite IRA-900

铂族金属冶金中，主要是用离子交换树脂吸附提取贵金属或分离贵、贱金属的，如用阳离子交换树脂中的 H^+、Na^+ 与水相中的贱金属阳离子 Me^{n+} 交换，使贱金属吸附在树脂上而与存在于水相中的贵金属配阴离子分离；或用阴离子交换树脂中的 Cl^-、OH^- 等与水相中的贵金属配阴离子 $[MeCl_a]^{b-}$ 交换，使贵金属吸附在树脂上而与留存于水相中的贱金属阳离子分离。但在实用中发现，铂族金属配阴离子交换吸附机理要复杂得多，除活性离子 Cl^-、OH^- 与配阴离子交换外，树脂上的活性基团也可能与配阴离子的配位基反应，使铂族金属牢牢地吸附在树脂上，而淋洗解吸十分困难，对该方面的研究还很不深入。

35.10.2 研究结果及应用实例

(1) 金是贵金属工业中最先利用离子交换剂回收的金属。氯化介质中，金以 $M[AuCl_4]$ ($M = Na$、K) 的形式稳定存在，容易被阴离子交换树脂强烈地吸附。氯化液或氰化液中的金，可用阴离子交换树脂，也可用阳离子交换树脂回收。铂族金属溶液中分离金，一般用弱碱性阴离子交换树脂 XAD-7。在铂、钯、铑、铱和钌存在的盐酸溶液中，聚丙烯酸树脂 Amberlite XAD-7 对金有很高的选择性，铜、铁和镍离子不影响金的交换；用体积比为 2.5∶1 的丙酮和盐酸可定量地解吸金。

(2) 铂族金属在氯化物溶液中一般生成稳定阴离子氯配合物 $[MCl_x]^{n-}$，但也有的可能以水合阳离子存在，如报道用 Amberlite IR-100 阳离子交换剂树脂从氯化物溶液中分离钯

和铱的研究结果(见表35-20)。

表35-20 Amberlite IR-100阳离子交换剂树脂分离钯和铱 (g)

编 号	交换的金属		流出液中的金属		解吸液中的金属	
	Pd	Ir	Pd	Ir	Pd	Ir
1	0.12		无	0.081	0.12	无
2	0.12	0.082	无	0.081	0.118	无
3	0.12	0.082	无	0.081	0.118	无

钯的氨基配合物阳离子被吸附于树脂上,而铱则以阴离子配合物定量通过树脂柱,随后用1 mol/L HCl洗涤钯。还可利用铑与硫脲形成阳离子配合物而与铱阴离子配合物分离。表35-21列举了某些铂族金属用离子交换分离的实例。

表35-21 铂族金属的离子交换分离

分离的金属	介 质	交换剂	流出液	解吸液
Rh与Ir	硫脲配合物,0.3 mol/L HCl	Dowex 50W-X8 H型	Ir	Rh:6 mol/L HCl
Rh与Pt、Pd、Ir	3~6 mol/L HCl	Dowex-50 H型	Pt、Pd、Ir	Rh:3 mol/L HCl
Pt与Pd、Rh、Ir	$HClO_4$	Dowex-50 H型	Pt	Pd:0.1 mol/L HCl Rh:2 mol/L HCl Ir:6 mol/L HCl
Pd与Rh、Ir、Pt	亚硝酸盐	Amberlite IRC-50 NH_4^+型	Rh、Ir、Pt	Pd:1 mol/L HCl
Pd与Rh、Ir	0.1 mol/L HCl	Amberlite IRC-50 水杨酸	Rh、Ir	Pd:7 mol/L HCl
Pd与Ir	氢氧化铵溶液	Amberlite IR-100 H型	Ir	Pd:1 mol/L HCl

(3) D-992离子交换树脂(北京化工冶金研究院研制的新型大孔多胺类树脂)静态吸附时,溶液盐酸酸度对铂吸附率的影响见表35-22。

表35-22 D-992离子交换树脂对铂的解吸率

盐酸浓度/mol·L^{-1}	0	0.01	0.05	0.25	0.5	1	3
吸附率/%	99.8	99.2	90.1	91.3	91.3	87.5	57.8

铂的吸附速率见图35-82和图35-83,根据吸附速率曲线求出吸附速率常数 $K=1.3\times10^{-3}/s$ $F=Q/Q_0$,Q_0 为扩散物种在树脂上的吸附量,mg/g;Q 为扩散物种在树脂上平衡时的吸附量,mg/g。在最佳HCl浓度(0.01 mol/L)下测出树脂对铂的饱和吸附容量为195 mg/g。

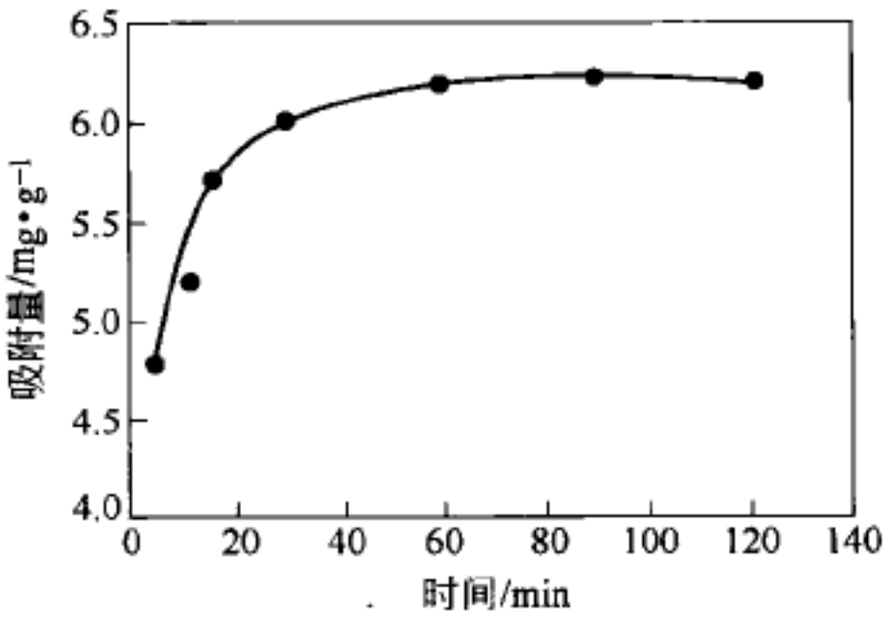


图35-82 树脂吸附量与吸附时间的关系

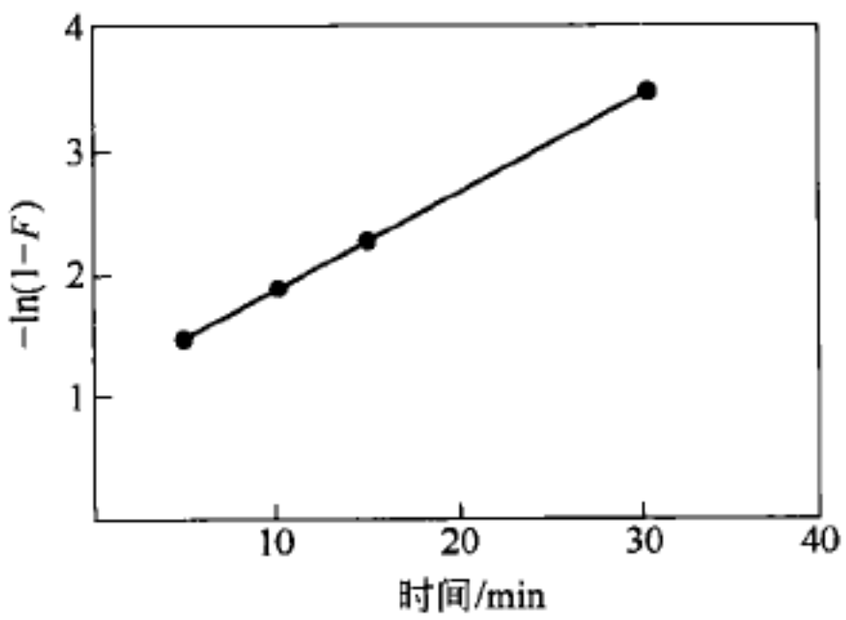


图35-83 铂的吸附速率曲线

200 g/L 的高氯酸及 5 g/L 的硫脲均可定量解吸铂，用硫脲解吸的淋洗曲线见图 35-84。试验还确定：对含 300 μg 铂的溶液中含有 5 mg 的 Al^{3+}、Ca^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+} 和 3 mg 的 Ba^{2+} 对树脂吸附铂没有影响。铂质量浓度为 173 mg/L 的废催化剂溶液，用 D-992 树脂吸附后，流出液含 Pt 3.98 mg/L，吸附率为 97.7%。

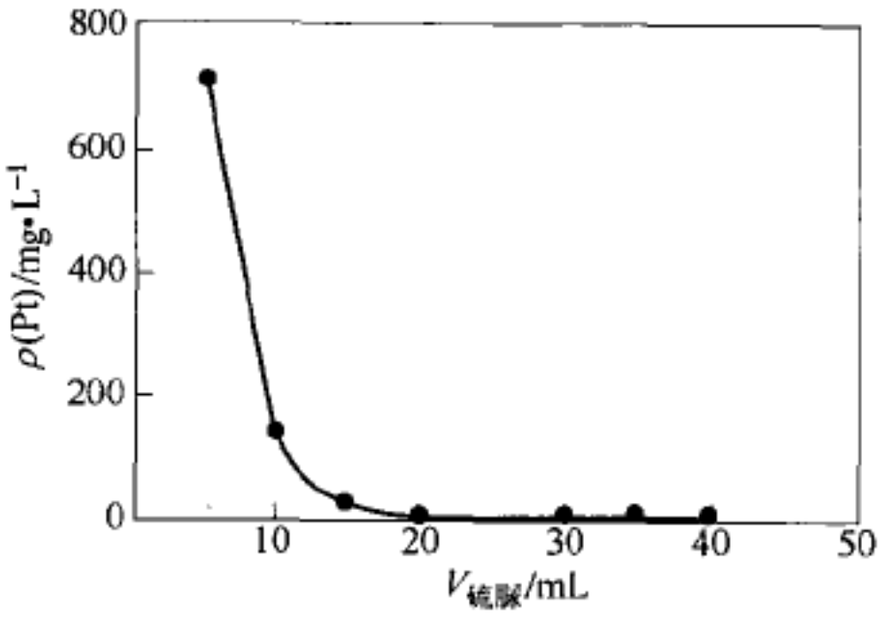


图 35-84 D-992 树脂载铂的淋洗曲线

(4) P_{951} 树脂（核工业北京化工冶金研究院产品）可从 1.0 mol/L HCl 介质中定量吸附铂，常见的 Cu、Ni、Fe、Pb 等以阳离子存在的贱金属不被吸附。吸附的铂可用少量 20% $HClO_4$ 完全洗脱。

氯化镍和硫脲存在时，可利用无机电子离子交换剂［钾-镍(Ⅱ)铁(Ⅱ)氰酸盐-氧化硅(Ⅳ)］吸附钯及用盐酸溶液解吸的特点，从含 Pd 0.2 g/L 的溶液中回收钯。吸附容量可达 142 mg/g，解吸率为 98%，洗出液中平均含 Pd 2 g/L（最高 3 g/L）。

(5) 胺硼烷还原性交换树脂是一种大网状、不溶于水的聚胺-硼烷树脂，对贵金属离子有很强的选择性，可以从贱金属氯化物溶液中选择性分离贵金属。表 35-23 是 Amborane 345 树脂从各种溶液中分离提取贵金属的实例。

表 35-23 Amborane 345 树脂从各种溶液中分离提取贵金属的实例

金　属	原　液	条　件	结　果
Pt	汽车催化剂溶液	pH = 1.5 pH = 2.5	还原 24 h 还原 16 h
Pd	提纯溶液	pH = 1.5	还原 20 h
Rh	工厂流出液，铑溶液	pH = 0.5 pH = 1.0	不还原 还原 20 h
Ir	工厂流出液	pH = 1 ~ 10	不还原
Ru/Os	纯溶液	pH ≈ 2(Ru) pH ≈ 9(Os)	还原 7 d
Au	纯溶液	pH = 1.5	还原 2 h

Amborane345 是一类特殊的还原性树脂，母体中带有 BH_3^+ 离子，对具有不同电位值的金属离子有选择性（见表 35-24）。贵金属离子的电位值在 0.56 ~ 1.0 V 之间而能被还原吸附，从而与大多数贱金属（电位值多为负数）分离，且具有较高的吸附容量（见表 35-25），可焚烧树脂回收贵金属。但还原贵金属离子后，树脂在酸性条件下呈阴离子交换特性，当溶液中存在其他贱金属配阴离子时，也将进入树脂，影响贵金属纯度。对此，可在焚烧前用稀碱液或氨水淋洗树脂，并用含 5% ~ 10% 甲醛的 0.5 mol/L 酸溶液除去未反应的 BH_3^+ 基团；焚烧树脂在 500 ~ 800℃ 富氧环境中进行，以保证所有的聚合物被烧尽。

表 35-24 Amborane345 树脂的选择性

能反应			不能反应		
离 子	形 式	电位/V	离 子	形 式	电位/V
Au^{3+}	$AuCl_4^-$	$AuCl_4^-/Au$ 1.00	ⅠA 族	氯化物	
Pt^{2+}	$PtCl_4^{2-}$	$PtCl_4^{2-}/Pt$ 0.73	ⅡA 族	氯化物	
Pt^{4+}	$PtCl_6^{2-}$		ⅢA 族	氯化物	
Pd^{2+}	$PdCl_2$	Pd^{2+}/Pd 0.983	ⅣA 族	氧化物或硝酸盐	
Ag^+	$AgNO_3$	$AgNO_3/Ag$ 0.564	Cr^{3+}	$CrCl_3$	Cr^{3+}/Cr −0.71
Ir^{3+}	$IrCl_3$		Mn^{2+}	$MnCl_2$	Mn^{2+}/Mn −1.05
Rh^{3+}	$RhCl_3$	Rh^{3+}/Rh 约 0.8	Fe^{2+}	$FeCl_2$	Fe^{2+}/Fe −0.441
Hg^+	Hg_2Cl_2	Hg_2Cl_2/Hg 0.336(0.1 mol/L KCl)	Fe^{3+}	$FeCl_3$	Fe^{3+}/Fe −0.036
CH_3Hg^+	CH_3HgCl		Co^{2+}	$CoCl_2$	Co^{2+}/Co −0.277
As^{3+}	As_2O_3		Ni^{2+}	$NiCl_2$	Ni^{2+}/Ni −0.250
Sb^{3+}	Sb_2O_3	Sb_2O_3/Sb 0.152	Cu^+	CuCl	CuCl/Cu 0.124
Hg^{2+}	$HgCl_2$	Hg^{2+}/Hg ≈0.8	Zn^{2+}	$ZnCl_2$	Zn^{2+}/Zn −0.762
			Cd^{2+}	$CdCl_2$	Cd^{2+}/Cd −0.402
			Ru^{3+}	$RuCl_3$	
			Sn^{4+}	$SnCl_4$	
			Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	Pb^{2+}/Pb −0.126
			Tl^{3+}	$Tl_2(SO_4)_3$	

表 35-25 Amborane 345 树脂的饱和还原容量

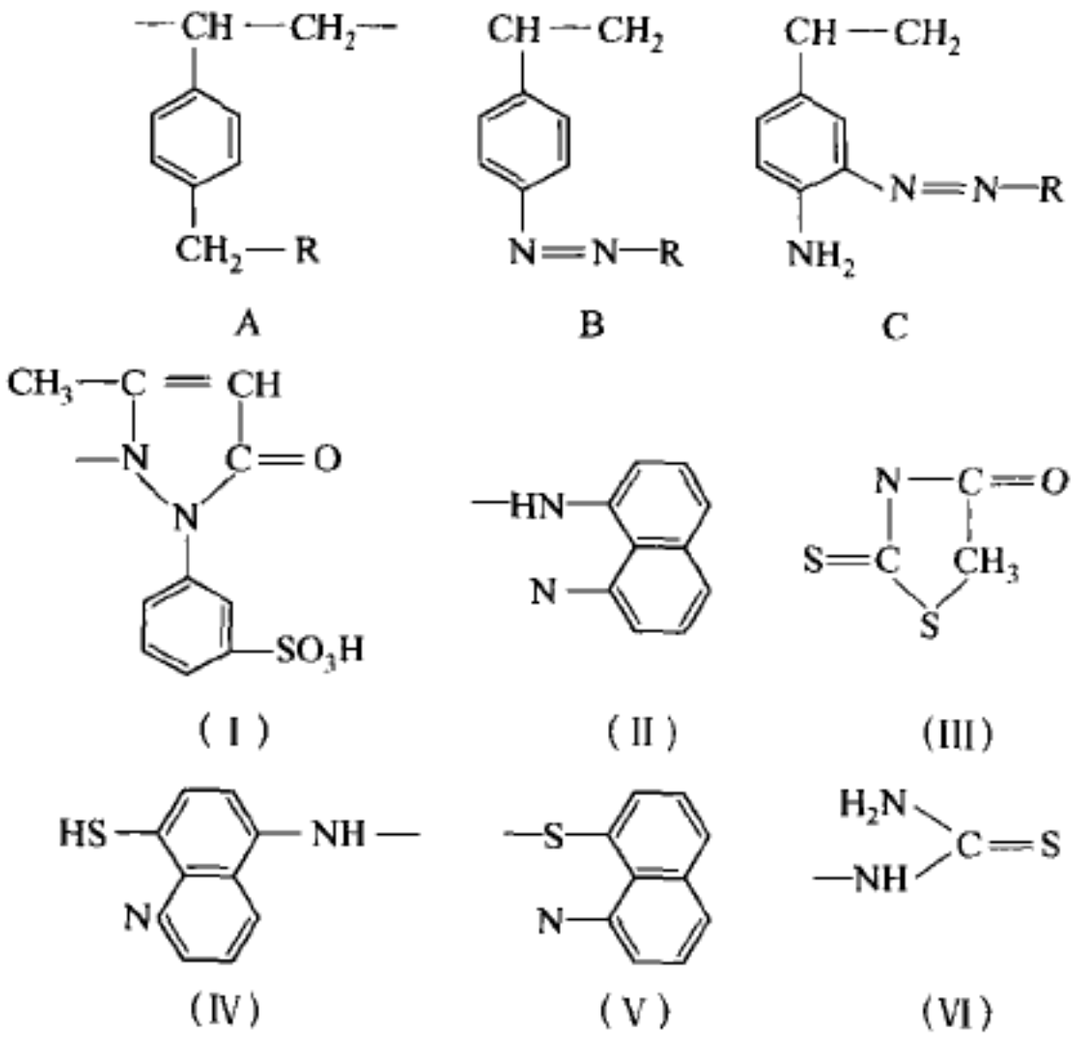
金 属	氧化态	每克干树脂的饱和还原容量①/g
K_2PtCl_6	+4	0.9~1.0
K_2PtCl_4	+2	1.8~2.0
$HAuCl_4$	+1	1.1~1.2
$PdCl_2$	+2	0.9~1.0
$AgNO_3$	+1	0.2~0.3，1.8~2.0②

① 约 25℃下的饱和还原容量；

② 50℃下的饱和还原容量。

35.10.3 螯合树脂

螯合树脂是一种对金属离子具有选择性吸附能力的离子交换体，树脂和配合剂以共价键形式结合；以离子键结合的称为螯合形成树脂（又称为负载树脂、浸渍树脂和萃淋树脂），这两者很难严格区分。螯合树脂通过树脂母体上的特殊功能团，对贵金属有优良的吸附选择性。常用的功能团分为 A、B、C 3 类，螯合基团常见的有以下 6 种：



A　　B　　C

（Ⅰ）　（Ⅱ）　（Ⅲ）

（Ⅳ）　（Ⅴ）　（Ⅵ）

各种螯合基团在不同酸溶液中对 Pd^{2+}、Pt^{4+}、Au^{3+}、Rh^{3+} 的吸附率见表 35-26，可从中判断它们的选择性。

表 35-26　各种螯合基团在不同酸溶液中的吸附率　（%）

树脂组成		Pd^{2+}			Pt^{4+}				Au^{3+}	Rh^{3+}	
类型	螯合基团	0.5 mol/L H_2SO_4	HCl	$HClO_4$	0.5 mol/L H_2SO_4	HCl，室温	HCl，加热	$HClO_4$	HCl	HCl，室温	HCl，加热①
A	Ⅰ	100	69	100	20			57			
	Ⅱ	99	96	100	80	100	100	36	100	10	60
	Ⅲ	92	99	100	60	50	100	50	100		83
	Ⅳ	100	99	100			100		100	34	94
	Ⅴ	100	99	100		100			100	35	73
	Ⅵ	100	96	100	72	90	100	45	100	25	84
B	Ⅰ	35	56						35		
	Ⅱ	92	100	100		34	99		100	25	69
C	Ⅲ	72	98	100		96	99		100		79
	Ⅳ	99	100	100	85	96	96		100	39	88

① 加有抗坏血酸。

一种异硫糖醛酸螯合树脂（SrafionMMRR）可有效地从低 pH 值的溶液中回收贵金属，当 pH = 0.5 时，吸附容量为：Au 850 g/L、Pt 500 g/L、Pd 300 g/L、Ir 300 g/L、Rh 200 g/L。

以大孔聚乙烯树脂、乙二胺和乙酐为原料，用合成的聚乙烯乙酰胺螯合树脂可从 HCl 溶液中（pH = 0 ~ 3）选择性吸附 $AuCl_4^-$、$PtCl_6^{2-}$、$IrCl_6^{2-}$、$PdCl_6^{2-}$ 而不吸附贱金属，吸附容量为：Au 314 mg/g、Pd 82 mg/g。负载 Au、Pd 树脂可用 5% 硫脲溶液洗脱，而 Ir、Pt 难洗脱。合成聚丙烯腈 - 氨基硫脲（PAN - YSC）树脂，对 Rh^{3+}、Ru^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+} 的吸附容量分别为：82.7 mg/g、239.7 mg/g、7430 mg/g、8417.0 mg/g，分配系数为 $1.30 \times 10^4 \sim 4.07 \times 10^5$ mL/g；常见金属存在时，在很宽的酸度范围内对 Rh^{3+}、Ru^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+} 都有出色的选择性。用刚果红离子缔合负载树脂分离 Rh、Ir、Pt、Pd、Au，贵金属回收率高于 95%。

以4-氨基-三氮唑为功能基的新型螯合树脂(PTZ、PCTZ)对 Au^{3+}、Pd^{2+}、Pt^{4+} 的饱和吸附容量为:PTZ 351 mg/g、143 mg/g、180 mg/g,PCTZ 202 mg/g、98 mg/g、108 mg/g。盐酸浓度(0.1~5.0 mol/L)不影响对 Au^{3+} 的定量吸附,Pd^{2+}、Pt^{4+} 吸附率则随盐酸浓度的增加而下降(Pt^{4+} 下降更快)。

巯基胺型螯合树脂可从电镀废液中回收金和钯,并具有高的吸附容量和吸附率。吸附残液中,Ag 质量浓度为 1 mg/mL。pH=1~6 时,其对 Au、Pd 的金属吸附容量分别为:1.0~1.1 g/g(吸附率 98%~99.5%)、0.24~0.45 g/g(吸附率 98%~99.5%)。当溶液酸度为 1~5 mol/L HCl 时,Pd 吸附率高于 99%,Au 吸附率高于 95%,且对 Au、Pd 的吸附具有高选择性。在 Au、Mo、Cr 混合离子溶液中,优先吸附 Au 而不吸附 Mo、Cr;在 Pd、Sn 离子溶液中,优先吸附钯。Au 可用硫脲水溶液解吸,解吸率约为 100%,树脂可重复使用。

35.10.4 萃淋树脂

萃淋树脂是将高选择性的溶剂萃取与简便、高效的离子交换结合起来而合成的一种新型树脂,它比离子交换树脂简单、成本低,环境污染比溶剂萃取小。由于分离的高效性,其已开始应用于化学分析。估计对于浓度低、体积大、经济上不宜选用液-液萃取法处理的料液,该树脂将有可能成为有前景的应用方向。

在一定酸度下,Pd^{2+} 质量浓度为 200 mg/L 的溶液流经合成的硫醚型萃淋树脂,钯吸附率为 98.6%,并可用硫脲在 15 min 内完全洗出。N_{235} 萃淋树脂能够从低浓度的铂溶液中吸附铂。

由工业氧膦类萃取剂固化所得的萃淋树脂 CL-5401 可从盐酸和盐酸-硫酸混合酸中吸萃贵金属。在酸度为 0.1~7 mol/L 时,Au、Pt、Pd 吸萃率皆大于 99%,Ir^{4+} 吸附率高于 98%;而对铑吸萃很弱,可用于提纯铑;贱金属 Cu、Ni 等不吸萃;Fe 部分吸萃,但可淋洗除去。因此,该树脂特别适用于从大量贱金属中回收贵金属,该树脂还可用于 Pt、Pd、Rh、Ir 等铂族金属的相互分离(如 $Pt^{4+}-Ir^{3+}$、$Pd^{2+}-Ir^{3+}$、$Ir^{4+}-Rh^{3+}$、$Pt^{4+,2+}-Rh^{3+}$、$Pd^{2+}-Rh^{3+}$)。DBC 萃淋树脂在 1~4 mol/L 酸度范围内,Pd^{2+} 吸萃率高于 90%(为了分离贱金属,酸度应低于 2 mol/L),解吸用 2% 中性硫脲。

20 世纪 40 年代,离子交换法开始应用于铂族金属的提取,并通过对比确定,从溶液中吸附 H_2PtCl_6 时,离子交换树脂的吸附容量可达活性炭的 6~12 倍。近年来,研究工作比较集中在螯合树脂和萃淋树脂的合成和应用方面,这主要是由于螯合树脂的特定结构,使得其分离选择性比普通离子交换树脂更好。在这些螯合树脂中,以含氮树脂居多,其次为含硫树脂等。萃淋树脂则具有选择性好、萃取剂流失少、柱负载量高、传质性能好和使用方便等优点,对于浓度低、体积大的料液处理很有吸引力。但它们的大规模工业应用,还有待于一系列相关技术、装置、经济等方面的问题得到切实解决。

35.11 液膜法富集提取铂族金属

35.11.1 液膜法概述

1968 年,首次提出液膜概念。它综合了固体膜分离法和溶剂萃取法的特点,融萃取、反萃取于一体,克服了电渗析、反渗透膜、超滤膜的一些缺点,具有较高的传质速率和通量,浓

缩能力强，特别适用于低浓度溶液的处理。液膜萃取传质的动力来自膜两侧的溶质化学浓度差，起分离作用的机理主要有以下三种。

35.11.1.1 选择性渗透

若 A 物质穿过液膜的速度比 B 物质快，则经过一定时间，A 就会富集在膜的另一侧而 B 不能穿过，使 A 与 B 分离，极端情况见图 35-85。

35.11.1.2 膜外相物质进入膜内相并发生化学反应（见图 35-86）

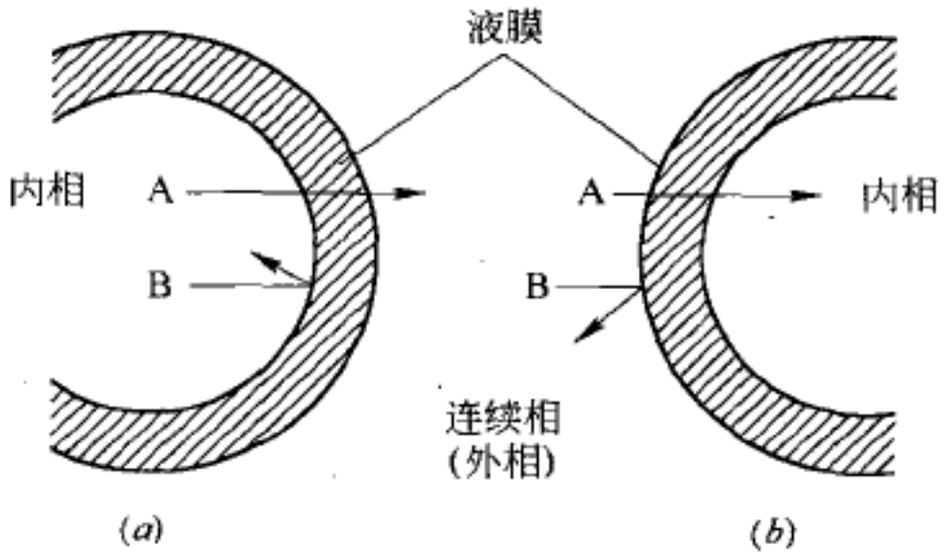


图 35-85 选择性渗透机理示意图

（a）从内相向连续相（液相）渗透；

（b）从连续相向内相渗透

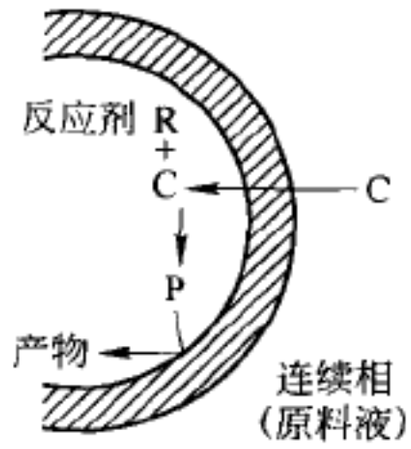


图 35-86 在膜内相产生化学反应的机理示意图

膜外被分离的物质 C 通过液膜进入内相，与膜内相所含的试剂 R 发生化学反应，生成产物 P，而产物 P 不能透过液膜。因此，被分离物 C 在内相中的浓度几乎为零，维持膜传递过程最大的推动力，使膜外相中 C 物质不断传递到内相，直至内相反应试剂消耗完为止。膜内相所含的试剂 R 可以是某种还原剂，能使进入膜内的被提取金属改变价态或生成金属粉末；也可为某种沉淀剂，能使进入膜内的金属离子生成某种沉淀。

35.11.1.3 萃取机理

膜相中含有某种可以萃取水溶液中某些物质的有机物，此有机物称为载体。膜外相或料液中的一些物种萃取进入膜相，被萃物在膜相内进一步扩散到膜的另一侧，并被膜内相（乳状膜时）或反萃液（支撑膜时）反萃。按萃取机理，可将之分为两类（见图 35-87）：

（1）离子萃取。被萃物质为离子，液膜功能类似于离子交换膜。若金属离子 Me^{z+} 在膜相与料液之间的分配比 K_d 足够大，则金属离子被萃入膜相，液膜另一侧为反萃液；若金属离子在膜相与反萃液之间的分配比 K_d 尽可能小，则金属离子从膜中反萃出来。当金属载体为酸性萃取剂（HX）时，金属离子的迁移为逆向耦合迁移（反向迁移），其反应式为：

$$Me^{+} + \overline{XI}_{(膜)} \underset{反萃液一边}{\overset{料液一边}{\rightleftharpoons}} \overline{MeX}_{(膜)} + H^{-}_{(aq)}$$

（2）中性分子萃取。若金属载体是一种中性或碱性萃取剂（如某种长链烷基胺）E，水溶液中的物质以中性分子被萃取，这时金属的迁移称为同向耦合迁移（即同向迁移），其化学反应式为：

$$Me^{+}_{(aq)} + X^{-}_{(aq)} + \overline{E}_{(膜)} \underset{反萃液一边}{\overset{料液一边}{\rightleftharpoons}} \overline{MeXE}_{(膜)}$$

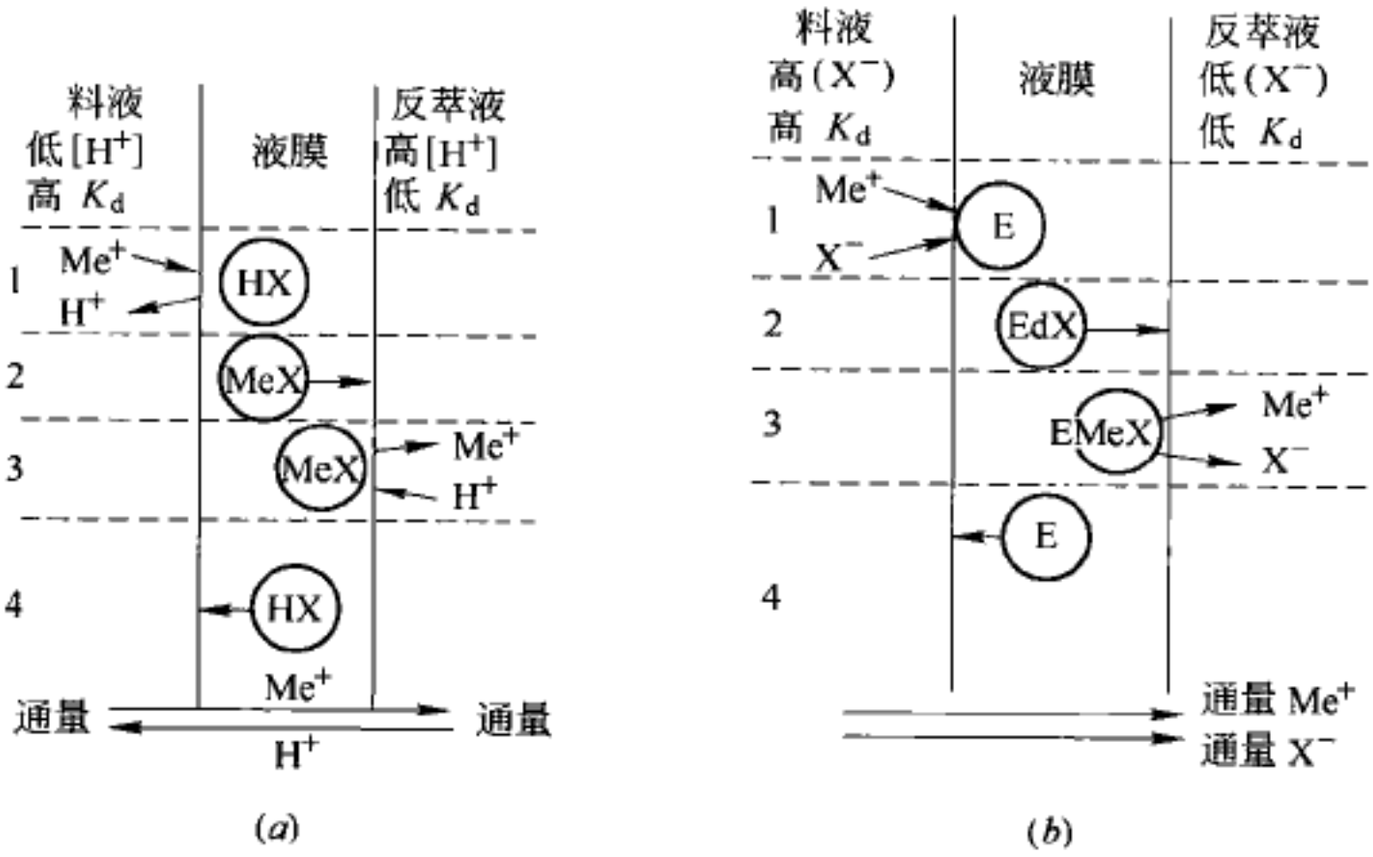


图 35-87 一价金属阳离子萃取穿过液膜机理示意图

(a) 逆向迁移;(b) 同相迁移

液膜分离技术按其结构类型和操作方式,可分为乳状液膜和支撑液膜。乳状液膜由流动载体、膜溶剂、表面活性剂组成。流动载体对溶质或离子的选择性和通量起决定作用,可选用一些对铂族金属具有选择性的萃取剂。膜溶剂需具有一定的黏度以保持膜的机械强度。表面活性剂同时含亲水基和疏水基,主要用于稳定膜形、固定油水界面,早期 Span80(失水山梨醇单油酸酯)用得较多,现在国内已筛选出一些新的表面活性剂。乳状液膜分离的工艺至少包含制乳、液膜萃取、破乳三大步骤,其原则流程见图 35-88。

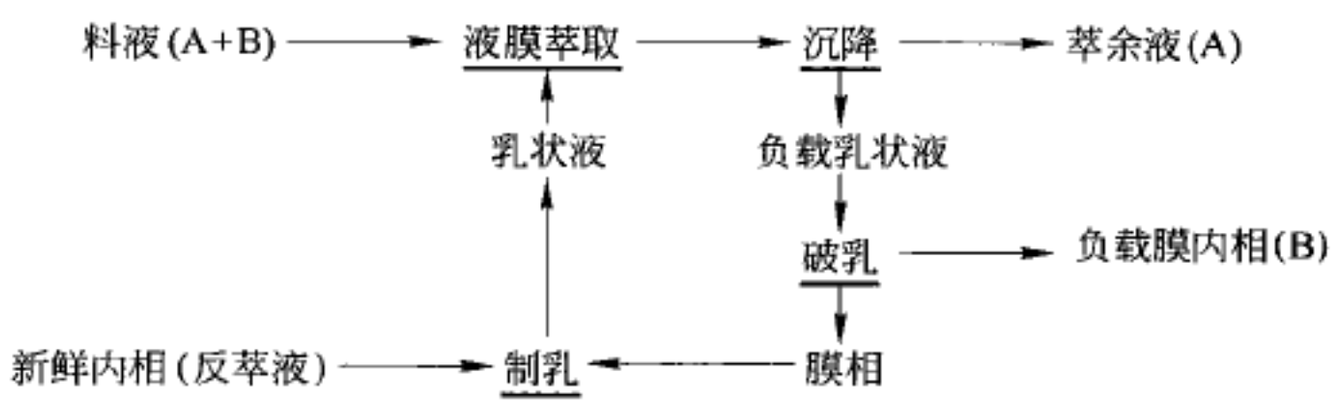


图 35-88 乳状液膜用于分离的原则工艺流程

支撑液膜由支撑体及膜相组成。其中,膜相由载体(萃取剂)和稀释剂组成,依靠加入的流动载体进行分离。支撑液膜的有机试剂耗量比乳化液膜小得多,故可使用选择性好但价格较贵的载体。除对乳状液膜的影响因素外,支撑体微孔材料的选择对支撑液膜分离效率的影响很大,常用微孔聚丙烯、聚乙烯等材料。支撑液膜的有效传质面积比乳状液膜小,传质速率低,但无需破乳,膜溶液容易补充,操作简便,其工艺原则流程见图 35-89。



图 35-89 支撑液膜用于分离的原则工艺流程

35.11.2 液膜法应用研究

液膜技术已开始受到重视,可以为从低含量溶液中回收贵金属提供新的途径。乳状液

膜与支撑液膜在铂族金属富集、分离中各有其特点，目前研究较多的是用于钯的富集。

（1）以 N_{503}（酰胺类萃取剂）为载体提取 Pd^{2+}。在搅拌机中将 N_{503} 及表面活性剂按一定比例溶于煤油中，在强烈搅拌（2000 r/min）下加入一定量的内相试剂 EDTA 溶液，搅拌 1 min 即可得到稳定的油包水型乳状液膜；将其按一定的乳水比处理含 Pd^{2+} 溶液，搅拌（200 r/min）一定时间后静置分层，取样用碘化钾分光光度法测定水相中 Pd^{2+} 含量。多次使用后效率降低的乳液应进行破乳，破乳后的水相富集了 Pd^{2+}，有机相（油相）则返回制乳器再制乳。试验确定，由 3% N_{503}、2% 兰 113A（兰州炼油厂）及煤油组成膜相，乳化剂为 Span80；内相为 0.2 mol/L EDTA、pH = 5.5，油内比为 2∶1；外相 pH = 2.0。随外水相中 Pd^{2+} 浓度的不同而适当调整乳水比等条件，Pd^{2+} 的提取率均大于 98%。如 Pd^{2+} 质量浓度在 20 μg/mL 时，乳水比为 1∶8，迁移时间为 10 min，提取率达 98.8%；在 80 μg/mL 时，乳水比为 1∶4，迁移时间为 6 min，提取率达 98.2%。

（2）以 DOAA（N，N－二仲辛基乙酰胺）为流动载体，其用量对 Pd^{2+} 提取率的影响见表 35-27。

表 35-27 DOAA 用量对 Pd^{2+} 提取率的影响

DOAA 体积分数/%	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0
Pd^{2+} 提取率/%	97.48	98.85	99.04	99.48	99.48	99.50	98.97

表面活性剂以 3% ~6% 的 N_{205} 效果较佳。外相酸度对 Pd^{2+} 提取率的影响见表 35-28。

表 35-28 外相酸度对 Pd^{2+} 提取率的影响

HNO_3 浓度/mol·L^{-1}	0.05	0.10	0.50	1.00	1.50	3.00	3.50	4.00
Pd^{2+} 提取率/%	97.60	99.08	99.10	99.10	99.10	99.08	99.05	98.96

内相试剂以硫脲效果较好。在稀 HNO_3（0.15 mol/L）中，当硫脲质量分数分别为：4%、5%、6%、7%、8% 时，对应钯提取率为：96.93%、98.84%、99.0%、99.0%。油内比 R_{oi} 1∶1 时，Pd^{2+} 的提取率最高，液膜稳定性好，破乳操作也容易。乳水比 R_{ew}（$V_{液膜}/V_{料液}$）以 40∶500 较为宜。乳水比 R_{ew} 对 Pd^{2+} 提取率的影响见表 35-29。

表 35-29 乳水比 R_{ew} 对 Pd^{2+} 提取率的影响

R_{ew}	10∶500	20∶500	30∶500	40∶500	45∶500	50∶500
Pd^{2+} 提取率/%	93.63	95.87	98.32	99.55	99.53	99.50

膜溶剂用磺化煤油时，Pd^{2+} 的迁移富集率最高，具有一定黏度，膜相稳定性好，与料液（试剂）极容易分层，价廉，容易制取。3 kV（电压）静电下破乳 3 min，破乳率高于 99.5%。

实验确定，以 DOAA 为流动载体提取料液中的 Pd^{2+} 时，最佳条件为：由 8%（体积分数）DOAA、4% N_{205}、88% 磺化煤油组成液膜，内相试剂为质量分数为 6% 的硫脲溶液，外相试液（料液）以 0.1 ~3.5 mol/L HNO_3 作介质。处理废催化剂、阳极泥、含钯矿物等不同物料，Pd^{2+} 提取率都高于 98%。

（3）一种双功能表面活性剂，既可作乳化剂又可作载体，制成乳状液膜并用于分离 Pt、Pd，它不仅在低浓度时能稳定乳液，而且对 Pt 有较高的萃取能力，使其从外部料液有效地浓

缩到内部水相。TNOA-Span80 – 煤油液膜可从料液中提取 Pt，膜内相为 $NaBH_4$ – NaOH，可获得超微铂单晶颗粒。

（4）用支撑液膜从料液中提取铂族金属。在十二烷中用十二醇修饰 Aliquat – 336（氯化三辛基甲胺 $R_3RN^+Cl^-$）并用它从盐酸介质中萃取 Pt^{4+}，有机相形成 $(R_3RN^+)_2PtCl_6$ 化合物。在固体支撑液膜中，金属化合物穿透液膜的传输不仅取决于平衡分配率，还取决于萃取与洗脱过程的动力学；通过改变洗脱溶液（内水相）、料液（外水相）、有机相（膜相），研究了 Pt^{4+} 通过液膜的传输情况。液膜支撑体为聚二氟乙烯，膜厚度为 125 μm，平均孔径为 0.2 μm。液膜的载体为 Aliquat – 336（浓度 0.15 mol/L），溶剂为十二烷，添加剂为长链醇（用量4%），洗脱剂以 $NaClO_4$ 最有效。Pt^{4+} 的质量浓度在 10 ~ 40 mg/L 范围内时，渗透能力与初始 Pt 浓度无关；但在 $\rho(Pt) > 60$ mg/L 时，渗透能力下降，可能是由配合物在有机相中的溶解度降低所致（可由有机相过载并在膜相形成固体来解释）。

以 Kelex100 为载体的支撑液膜，溶剂为煤油，添加剂为十三醇。支撑体膜（Gore-Tex）有效面积为 44 cm^2，孔径为 0.45 μm，厚度为 57 μm。料液和洗脱液浓度分别为 2.5 mol/L HCl、0.1 mol/L HCl，用于 Rh 的分离。在 Rh 的氯化物水溶液中，可能含有 Ir^{4+}、Ag^+、As^{5+}、Bi^{3+}、Cd^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、Pd^{2+}、Pt^{4+}、Se^{4+}、Te^{4+}、Zn^{2+} 等杂质，可分为三组：1）能渗透，包括 Zn^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Bi^{5+}、Te^{4+}、Ir^{4+}；2）不能渗透，包括 Ni^{2+}、Co^{2+}、As^{5+}、Se^{4+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}；3）堵塞膜孔，包括 Pt^{4+}、Pd^{2+}、Ag^+。Pb^{2+}、Bi^{3+} 在渗透的同时堵塞膜孔，需要在分离前做一些附加处理。这也表明，从多组分水溶液中分离金属还存在着很多的局限。

盐酸介质中，三辛胺 – 煤油溶液萃取贵金属的能力为：$Au^{3+} > Pd^{2+}$、Pt^{4+}、$Ir^{4+} > Ir^{3+}$、Ru。以 TOA 为流动载体的支撑液膜法，通过研究 Au^{3+}、Pt^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+} 的富集过程可知，这些金属可通过 TOA 液膜从稀盐酸料液中进入 $HClO_4$ 或 HNO_3 溶液，且富集倍数较高。

虽然液膜法具有从低含量溶液中富集、回收贵金属的众多优点和诱人的实用前景，但要在工业上实际应用还有一系列问题需要解决（主要有本身存在的液膜溶胀、膜稳定性、破乳技术等尚待解决和完善的问题，以及工程技术方面的一系列问题），这也是目前其尚未在工业上应用的主要原因。

36

铂族金属提纯

36.1 概述

随着科学技术的发展和使用需求的不断提高，不仅必须将铂族金属分离为单个金属，而且对单一金属的纯度要求也越来越高。由于化学性质近似和多变，使得铂族金属的彻底分离及深度提纯比较困难。在 18 世纪，能够制得可锻性铂已属不易；19 世纪，98% 的铂、钯就认为是很纯的了；20 世纪 50 年代以前，工业生产的铂、钯纯度一般为 99.9%，铑、铱、锇、钌仅为 99%。自精炼生产过程采用溴酸盐水解法以来，才实现了纯度不低于 99.99% 铂的工业生产。虽然铂族金属在采用化学法提纯时，结合采用物理提纯法可使产品纯度进一步提高（如铂的纯度可以提高到 99.99999%）。但是直到目前为止，各国精炼厂的产品纯度大都是：铂、钯 99.9% ~99.99%，铑、铱、钌 99% ~99.9%，且多数仍以化学沉淀法为主要提纯工艺。中国铂族金属产品的国家标准见表 36-1 ~ 表 36-3。除个别成分存在细微差别外，基本上与美国和俄罗斯的标准相同。

表 36-1　中国铂族金属产品标准　　（%）

品　名		海绵铂			海绵钯			铑　粉			铱　粉		
国家标准牌号		GB 1419—1989			GB 1420—1989			GB 1421—1989			GB 1422—1989		
		HPt-1	HPt-2	HPt-3	HPd-1	HPd-2	HPd-3	FRh-1	FRh-2	FRh-3	FIr-1	FIr-2	FIr-3
主金属（≥）		Pt			Pd			Rh			Ir		
		99.99	99.95	99.90	99.99	99.95	99.90	99.99	99.95	99.90	99.99	99.95	99.90
杂质（≤）	Pt				0.003	0.02	0.03	0.003	0.02	0.03	0.003	0.02	0.03
	Pd	0.003	0.02	0.03				0.001	0.01	0.03	0.001	0.01	0.03
	Rh	0.003	0.02	0.03	0.002	0.02	0.03				0.003	0.02	0.03
	Ir	0.003	0.02	0.03	0.002	0.02	0.03	0.003	0.02	0.03			
	Au	0.003	0.02	0.03	0.002	0.02	0.05	0.001	0.02	0.03	0.001	0.02	0.03
	Ag	0.001	0.005	0.01	0.002	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01
	Cu	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.002	0.005	0.01
	Fe	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.002	0.01	0.02	0.002	0.01	0.02
	Ni	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01
	Al	0.003	0.005	0.01	0.003	0.005	0.01	0.003	0.005	0.01	0.003	0.005	0.01
	Pb	0.002	0.005	0.0	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01
	Si	0.003	0.005	0.01	0.003	0.005	0.01	0.003	0.005	0.01	0.003	0.005	0.01
	Sn	—	—	—	—	—	—	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01
	杂质总和	0.01	0.05	0.10	0.01	0.05	0.10	0.01	0.05	0.10	0.01	0.05	0.10

表 36-2 中国锇、钌产品企业标准 (%)

牌 号	Os	Ag + Cu	Ni	Pd	Pt	Fe + Co	Al + Au + Rh	Ru	Ir	Si	杂质总量
贵 Os -1	99.97	0.00004	0.000125	0.0008	0.002	0.001	0.000625	0.005	0.00325	0.00312	0.0159
贵 Os -2	99.95	0.00008	0.00025	0.00162	0.004	0.002	0.00125	0.01	0.0075	0.015	0.0352
贵 Os -3	99.9	0.00016	0.0005	0.00325	0.008	0.004	0.0025	0.02	0.015	0.0125	0.0704
牌 号	Ru	Ir	Pd + Rh	Pt + Au	Ag	Cu	Al	Fe + Ni + Pb	杂质总量		
贵 Ru -1	99.98	0.00625	0.0005	0.003	0.0000625	0.00008	0.0015	0.001	0.0124		
贵 Ru -2	99.95	0.0125	0.001	0.006	0.000125	0.00016	0.003	0.002	0.0248		
贵 Ru -3	99.9	0.025	0.002	0.012	0.00025	0.00032	0.006	0.004	0.0496		

注:1. 目前尚未公布国家标准,在此列出的是昆明贵金属研究所的锇、钌企业标准;

2. 表中主金属含量数据为下限(≥),杂质含量数据为上限(≤)。

表 36-3 中国高纯海绵铂及光谱分析用铂、钯、铑、铱基体的化学成分(国家标准) (%)

元 素	高纯海绵铂		铂基体		钯基体		铑基体	铱基体
	YS/T 81—1994		YS/T 82—1994		YS/T 83—1994		YS/T 85—1994	YS/T 83—1994
	HPt -050	HPt -045	PtJ -050	PtJ -045	PdJ -050	PdJ -045	RhJ -050	IrJ -045
Pt	99.999	99.995	99.999	99.995	0.0001	0.0005	0.00002	0.0005
Pd	0.0003	0.0015	0.00001	0.0003	99.999	99.995	0.00002	0.0001
Rh	0.0001	0.0015	0.00004	0.0005	0.0001	0.0005	99.999	0.0002
Ir	0.0003	0.0015	0.0003	0.001	0.0002	0.001	0.0001	99.995
Au	0.0001	0.0015	0.00002	0.0003	0.00005	0.0003	0.00005	0.0001
Ag	0.0001	0.0008	0.00001	0.0001	0.00005	0.0001	0.00005	0.0001
Cu	0.0001	0.0008	0.00001	0.0001	0.00001	0.0001	0.00005	0.0001
Fe	0.0001	0.0008	0.00004	0.0005	0.0001	0.0002	0.0001	0.0005
Ni	0.0001	0.0008	0.00005	0.0005	0.00003	0.0003	0.00005	0.0003
Al	0.0003	0.001	0.00004	0.0005	0.0001	0.0003	0.0001	0.0005
Pb	0.0001	0.0015	0.0001	0.0005	0.00005	0.0003	0.00005	0.0003
Mg	0.0002	0.0008	0.00005	0.0001	0.0001	0.0002	0.00005	0.0001
Si	0.0008	0.002	0.0005	0.001	0.0001	0.0005	0.0001	0.0005
Sn							0.00005	0.0005
Ru							0.0001	0.001
Mn								0.0001
总和	0.001	0.005	0.001	0.005	0.001	0.005	0.001	0.005

注:表内主金属元素含量指下限(≥),为 100% 减去表列杂质元素实测总量的余量;杂质含量指上限(≤)。

某些铂族金属在用萃取、离子交换法处理的过程中,就可以达到 99.9% ~99.99% 的纯度要求。本章只着重介绍单一铂族金属的进一步提纯方法,主要是以化学沉淀法为基础的、成熟的精炼技术和方法;同时,对某些金属的特效提纯方法,如锇、钌蒸馏和铑、铱萃取也予以介绍。

采用化学沉淀法精炼时,产品的纯度受众多因素影响,主要有:

(1) 沉淀前溶液的浓度及杂质含量;

(2) 过滤分离后产品中残留的母液含量;

(3) 同一精炼过程进行的次数;

(4) 杂质元素与主金属共沉淀的几率,或主金属沉淀时对杂质元素的吸附程度;

(5) 操作技术和技术条件的选择,以及操作人员的技术熟悉和精心程度;

(6) 环境的清洁程度,以及水质、试剂的纯度等。这些因素的影响可以用下列关系式表示:

$$Q_n = Q_0 \cdot (V/V_0)^n \cdot K$$

式中,Q 为精炼 n 次后产品中的杂质含量;Q_0 为精炼前的杂质含量;V_0 为每次沉淀时的溶液体积;V 为过滤后产品中含母液的体积;n 为精炼次数;K 是一个与上述(4)~(6)等因素有关的系数,大于1。

精炼方法确定后,相同条件下 K 值是一定的,可视为一个常数。因此,产品中杂质含量的多少主要与 Q_0、V_0、V、n 有关,即降低精炼前物料中的杂质含量(减小 Q_0);增大沉淀时溶液的体积,即降低溶液中杂质金属的浓度(增加 V_0);降低产品中的母液含量(降低 V 值,一般情况下,可通过改善沉淀物的过滤性能或采用离心过滤、压滤等更有效的固液分离方法来实现);增加精炼次数(n),都能降低产品中的杂质含量,有助于产品质量的提高。从上述公式还可看出,提纯是一个渐进的过程,一次只能除掉一部分杂质,因此,要达到高纯度必须多次反复进行操作,而且纯度越高,越难以进一步提纯。

铂族金属提纯是一个繁琐、冗长和比较困难的任务。本章主要是介绍一些经过实践考验的工艺,其中除少数方法具有特效外,多数工艺都具有相当的局限性,提纯效果往往并不理想,而且需要经过多次仔细地反复操作才能取得一定成效。因此,只有针对提纯对象的杂质成分、组合关系、存在状态,结合现场条件选择适用工艺,合理组合,精心操作,才能收到较好的效果,既可使产品纯度达到要求,又能做到金属直收率较高、周期较短、生产成本较低。

实践说明,产品纯度目前一般都能达到 99.9% ~ 99.95% 的要求,而要达到不低于 99.99% 的要求则有一定难度;在一般情况下,产品纯度不低于 99.999% 是较难稳定实现的,此时往往仅是因为个别元素达不到要求而反复操作,且环境、试剂的污染通常都很显著。所以,高纯产品(特别是光谱分析用基体)通常只是在具备必要的生产环境(高纯实验室,空气纯净度至少要达到万级并处于正压状态)、设备(不仅要达到使用要求,而且应清洁、未污染)、试剂(经过提纯的高纯试剂,所用水的电导率至少应达到 100 MΩ)等条件下,由具有丰富实践经验的操作者小批量制备。为制备高纯、光谱纯产品,一般对金属的直收率不做严格要求。

36.2 铂的提纯

有多种方法可用于生产纯度不低于 99.9% 的纯铂。这些方法归结起来有氯化羰基铂法、熔盐电解法、区域熔炼法、氯化铵反复沉淀法、溴酸钠水解法、氧化载体水解法等。

氯化羰基铂法基于氯化铂吸收 CO 后在适当温度下能生成氯化羰基铂[$PtCl_2(CO)_2$],可在常压或减压下蒸发、加热分解得到钝铂。此法可将 99% 的铂精制成 99.99% 的纯铂。熔盐电解法是以粗铂作阳极、以纯铂作阴极,以加入 K_2PtCl_6 的碱金属氯化物为电解质,于500℃下电解,纯度 95% 的铂阳极电解后所得到的阴极铂纯度为 99.9%。氯化羰基铂法、熔盐电解法由于工艺过程复杂、操作麻烦,大规模生产受限制,未在工业生产上应用。区域熔炼法仅用于生产少量的超高纯铂,以满足某些特殊需要,在大规模的工业生产中也很少应用。目前,广泛采用的是氯化铵反复沉淀法及氧化水解法。溶剂萃取法也可用于提纯铂,但一般不单独用于粗铂的提纯。

提纯的原料一般为含杂质的氯铂酸(盐)溶液或粗铂。当为粗铂(一般为粗海绵铂或还

原铂粉)时,首先需要造液,通常用王水或水溶液氯化法溶解;当粗铂为锭、块或粗粒时,需先通过机械方法碾片、破碎或粒化,以加速溶解过程。

36.2.1 氧化水解法精制

碱性介质中,仅 Pt 能够以稳定的 H_2PtCl_6(转化为 Na_2PtCl_6 时将更稳定)存在于溶液中。其他所有的贵、贱金属杂质均水解生成氢氧化物沉淀,而氧化剂溴酸钠(或 Cl_2、H_2O_2、O_2)的存在,使得存在于溶液中的某些杂质,如 Rh^{3+}、Ir^{3+}、Fe^{2+} 等皆可氧化成更易于水解的高价状态,从而较彻底地从溶液中分离除去;同时,高价离子沉淀物一般沉降较快,易过滤,吸附的铂也较少。此法对分离贵、贱金属杂质都特别有效,但在除去微量杂质时,因为沉淀太少难以聚集沉降而效果欠佳,因此,在制备高纯铂时常常需要采用氧化载体水解法。铂族金属的水解反应见表 36-4。

表 36-4 铂族金属的水解反应

水解 pH 值	水解物料	水解产物	反应现象
	H_2PtCl_6	H_2PtCl_6	溶液变为深红色
4.3~6	H_2PtCl_4	$Pt(OH)_2 \cdot H_2O$	黄色沉淀
4~6	H_2IrCl_6	$Ir(OH)_3 \cdot nH_2O$	暗绿色沉淀,沉降早
6	H_3RhCl_6	$Rh(OH)_4 \cdot nH_2O$	黄绿色沉淀,沉降早;Rh^{3+} 不沉降
6	H_2PdCl_6	$Pd(OH)_2 \cdot nH_2O$	褐色沉淀,沉降快
1.5~6	H_2OsCl_6	$Os(OH)_2 \cdot nH_2O$	灰色沉淀,沉降快
6	H_2RuCl_6	$Ru(OH)_2 \cdot nH_2O$	近黑灰色沉淀,沉降快

实际生产中,氯铂(Ⅳ)酸盐溶液,中和至 pH=2~3 时即出现浑浊,产生极细的黄色悬浮颗粒,但很快消失。这是因为 $Pt(OH)_4$ 是棕色两性氢氧化物,与水结合时可生成羟铂酸 $Pt(OH)_4 \cdot 2H_2O$[或写成 $H_2Pt(OH)_6$],它为黄色针状体,不溶于水,但易溶于稀酸或碱溶液,与碱作用后生成可溶性 $Na_2Pt(OH)_6$(或 $Na_2PtO_3 \cdot 3H_2O$)。所以,水解时即使 pH 值控制在 8~9,Pt^{4+} 也不会生成 $Pt(OH)_4$ 沉淀;而高价的 Rh、Ir、Os、Ru 氯配离子在 pH≥7 时,都完全水解为 $Me(OH)_n$ 沉淀。铂这一特性使得水解法不仅能够实现铂和贱金属的分离,而且还可以使铂和其他铂族金属分离。

若溶液中有少量 Pt^{2+} 存在,在 pH=4.3~6 时 $PtCl_4^{2-}$ 也将水解沉淀,这不仅降低了铂的直收率,而且这些铂进入沉淀后将影响 Rh、Ir 等的精制。因此,必须在水解前加氧化剂,使溶液中的金属离子都被氧化并保持在高价状态;这样既可以提高铂的直收率,又可使其他金属较完全地水解沉淀除去。另外,与铂性质最近似的钯,在 pH=6~8 水解时产生 $Pd(OH)_4 \cdot nH_2O$,在碱性溶液中也能生成可溶性的 $Na_2Pd(OH)_6$,导致不能用水解沉淀法彻底地实现两者分离,因此必须使用其他更有效的分离方法以除去微量钯。水解产生的氢氧化物过滤通常比较困难,且沉淀对溶液的吸附性很强,因此,若铂以外的铂族金属含量较高时,很难用水解法实现铂与其他铂族金属的完全分离。所以,此法通常只是在其他铂族金属含量已经比较低且不追求高直收率时使用,即较适用于制取高纯度的铂。

常见的贱金属离子在 pH>7 时都已经水解沉淀,特别是处于高价状态时,pH<3 就可

水解沉淀。从表36-5中数据，即在298 K及$\alpha_{Me^{z+}}=1$时生成$Me(OH)_z$的平衡pH值及溶度积(K_{sp})可以看出，提纯铂时，物料中存在的常见贱金属离子都将水解沉淀而与铂分离。

表36-5 某些常见金属水解平衡时的pH值和溶度积

金 属	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Sn^{2+}	Sb^{3+}	Co^{3+}	Sn^{4+}
平衡pH值	7.1	6.7	6.4	5.9	5.3	3.1	1.6	2.0	1.2	1.0	0.1
溶度积	1.4×10^{-4}	0.7×10^{-5}	3.6×10^{-6}	2.2×10^{-6}	4.5×10^{-7}	2.9×10^{-9}	2.0×10^{-10}	2.3×10^{-9}	1.1×10^{-11}	5.7×10^{-11}	2.1×10^{-12}

氧化剂可选用溴酸钠、氯气、双氧水、纯氧(或空气)、硝酸等。通常情况下，因溴酸钠水解技术条件稳定、氧化效果好、直收率高而被普遍采用；在制备高纯铂时，为了避免溴酸钠带入杂质，常用纯氧(或空气)作氧化剂。

1841年，已开始用水解法精炼铂。当时是用石灰乳中和含铂溶液，使铂以外的其他金属水解沉淀，铂以可溶性的氯铂酸钙形态保留在溶液中。溴酸钠水解法也早在1935年提出；1961年，英国阿克统精炼厂采用此法生产出99.99%的纯铂。此法能够可靠地将90%~99%纯度的粗铂经一次水解及一次氯化铵沉淀，得到99.9%~99.99%的铂。如果经多次水解或结合用载体水解、离子交换等方法，可以制得纯度为99.999%的高纯铂。

溴酸钠氧化水解法的操作一般为：氯铂酸钠溶液中的Pt质量浓度最好调整为50~80 g/L，起始pH=1~1.5，加热至沸，在迅速搅拌下缓慢加入20% NaOH溶液；当pH值升高至2.5~3时，加入10% $NaBrO_3$溶液；煮沸后继续加入10% NaOH溶液，当pH值升至5.5时，补加$NaBrO_3$溶液，并继续滴加NaOH溶液到pH≈7，煮沸溶液后继续加NaOH溶液，直到溶液pH=7.5；煮沸，然后迅速冷却至室温，立即滤出Na_2PtCl_6溶液。沉淀用2% NaCl溶液(pH=7.5，用蒸馏水配制)仔细洗涤，直至洗液无色，洗液与滤液合并处理。水解氢氧化物保存待回收。如溶液杂质较多时，可用10%(或5%)NaOH溶液再将滤液的pH值调至7.5~8，再次水解、煮沸、冷却后过滤，并仔细洗涤沉淀。

36.2.2 氯化铵反复沉淀法

氯化铵反复沉淀法是古老的经典方法，自从1800年英国的沃拉斯顿用此法生产纯铂以来，一直沿用至今，虽然做过许多研究和改进，但实质上仍然是用氯化铵使铂以氯铂酸铵$(NH_4)_2PtCl_6$的形态沉淀下来、并通过洗涤而与其他元素分离。其沉淀反应为：

$$Na_2PtCl_6+2NH_4Cl\longrightarrow(NH_4)_2PtCl_6\downarrow+2NaCl$$

铂族金属中的Ru、Rh、Pd(溶解度为Pt盐溶解度的300~800倍)及少量Ir(在NH_4Cl浓度为5%时，溶解度为Pt盐溶解度的16~17倍)也可除去。它们在不同浓度NH_4Cl溶液中的溶解度见表36-6。

表36-6 铂族金属氯配合物铵盐的溶解度 (g/L)

25℃，NH_4Cl质量分数/%	10	5	3	1	0.5
$(NH_4)_2PtCl_6$ 淡黄色	0.0015	0.003	0.007	0.015	0.037
$(NH_4)_2IrCl_6$ 紫红色	0.003	0.050	0.081	0.120	0.187
$(NH_4)_2OsCl_6$ 砖红色	0.020	0.072	0.102	0.160	0.221

续表 36-6

配 合 物	$(NH_4)_2RuCl_6$	$(NH_4)_2PdCl_6$	$(NH_4)_2RhCl_6$
	褐或黑色	橘红色	桃红色
20℃,NH_4Cl 质量分数 37%	4.3	3.5	5.8
30℃,NH_4Cl 质量分数 42%	5.7	4.5	8.2

实际操作中,分离效果在很大程度上取决于洗涤方式和洗涤液的成分。如 1~2 次先用纯水洗涤,后用稀 NH_4Cl 分次洗涤;待用 3% NH_4Cl 洗涤 1 次(总第 5 次)后,再洗已无明显效果。$(NH_4)_2PtCl_6$ 的各次洗涤效果(杂质在滤饼中的含量)见表 36-7。但纯水洗涤时铂的溶解量增加,一般都采用含 NH_4Cl 的水溶液洗涤 1~3 次。

表 36-7 $(NH_4)_2PtCl_6$ 经洗涤后杂质含量变化情况 (%)

洗涤次数	洗涤液	Au	Fe	Pd	Ir + Rh	不纯物合计
1	纯水	1.06	0.52	0.41	0.71	2.73
2	纯水	0.57	0.31	0.26	0.42	1.56
3	1% NH_4Cl	0.54	0.21	0.13	0.10	0.98
4	1% NH_4Cl	0.35	0.12	0.13	0.12	0.72
5	3% NH_4Cl	0.26	0.09	0.10	0.08	0.53
6	3% NH_4Cl	0.27	0.07	0.11	0.09	0.54
7	3% NH_4Cl	0.26	0.08	0.10	0.07	0.51

氯铂酸(或氯铂酸钠)溶液用 NH_4Cl 沉淀铂,NH_4Cl 用量按 100 g 铂需 50~60 g 计算,并另按体积分数的 5% 再计量加入,以使沉铂后的溶液中仍含有 5% NH_4Cl(综合考虑铂沉淀率、杂质去除效果及氯化铵用量,一般情况下最佳体积分数为 3% ~5%;通常含铂 50 g/L 的溶液,每升消耗固体 NH_4Cl 约 100 g);放置沉清后(溶液约 40~50℃)用布氏漏斗抽滤,使 $(NH_4)_2PtCl_6$ 沉淀与母液分离,并用 5% NH_4Cl 溶液仔细洗涤;所得铵盐再进行王水溶解、赶硝,氯化铵沉淀,反复进行 2~3 次,最终可以得到很纯的铂盐。氯铂酸铵完全沉淀的关键是使铂保持 Pt^{4+} 状态。据考查,当母液中分别含有 5%、17% 和 20% NH_4Cl 时,铂的沉淀率分别为 99.14%、99.23% 和 99.19%;但在含 NH_4Cl 17% 时,若加入 2% ~3% 的 H_2O_2,就可使铂的沉淀率平均达到 99.9% 以上,这是将少量 Pt^{2+} 氧化为 Pt^{4+} 的结果,因为在氯化铵溶液中 $(NH_4)_2PtCl_6$ 的溶解度是微不足道的。

如果是在溴酸钠水解后紧接着进行氯化铵沉淀作业,则因为溶液含溴酸钠而呈橘红色,需要先赶除溶液中的溴。即加热溶液,小心地加 HCl 酸化以破坏溴酸盐,维持溶液 pH ≈ 0.5,使溴化物分解生成气态 HBr 或 Br_2 而与溶液分离,酸化过程中有黄色沉淀生成,但在酸度增大及蒸发过程中会逐渐溶解。加热赶溴作业时,由于产生大量气泡易使溶液溅出,故容器不宜装得太满,以免造成铂的损失。溴、氢溴酸蒸气都具有较强的腐蚀作用,对人体及设备有不利影响,应在具有负压的通风橱中作业,将溶液蒸干并待溴气味消失后,用蒸馏水溶解,再进入氯化铵沉淀作业。

氯化铵沉淀法操作简单,技术条件易于控制,产品质量稳定。但在反复操作时,必须先将 $(NH_4)_2PtCl_6$ 转入溶液,无论是用煅烧使其转变为海绵铂后溶解还是用王水直接溶解

$(NH_4)_2PtCl_6$(溶解速度很慢,彻底赶硝较难),过程都很冗长。因此,许多研究者都试图予以改进,如采用固体离子交换溶解 - 氯化铵沉淀法、还原溶解 - 氯化铵沉淀法等。氯化铵沉淀还可分步进行,即视物料纯度先加入理论量 20% ~80% 的氯化铵,沉淀出部分纯度较高的产品(如 99.99%),过滤后的母液再加入剩余的氯化铵,使留在溶液中的铂完全沉淀(产品纯度高于 99.9%,若需要可再进一步提纯)。

将纯 $(NH_4)_2PtCl_6$ 移入表面光洁的瓷坩埚(或素烧瓷蒸发皿)中,加盖后小心送入电热马弗炉逐步升温,在 100 ~200℃区间应停留相当时间,待铂盐中的水分蒸发后再逐渐升温至 360 ~400℃,这时铂盐明显分解,反应为:$3(NH_4)_2PtCl_6 \longrightarrow 3Pt + 16HCl\uparrow + 2NH_4Cl\uparrow + 2N_2\uparrow$。分解完毕后,炉温提高至 750℃,恒温 2 ~3 h,自然冷却,降至室温后出炉。一般情况下,煅烧需约 8 h,其中,150℃ 1 h,250℃ 2 h,450℃ 2 h,700 ~750℃ 3 h。实际上,各段温度及需要的时间与物料数量、升温速度、炉内抽风情况等众多因素有关。在第一次进行煅烧时应注意观察,主要从物料分解时气体的逸出情况判断,宜缓不宜急,特别是在气体大量产生时应防止因过快升温造成飞溅损失。冷却后,从坩埚内取出海绵铂,用 1∶1 HCl 溶液煮洗、水洗至中性,得到纯海绵铂,称量包装后即可出售。氯化铵反复沉淀法,可使铂质量分数大于 90% 的粗铂经 3 次沉淀提纯至 99.99%。

用马弗炉煅烧时产生的大量腐蚀性气体虽然可以用抽风机抽走,但仍有部分逸出,影响操作人员身体健康,且此气体对炉体严重腐蚀,降低了炉使用寿命,因此,有的已改用卧式管状炉煅烧,将氯铂酸铵装入石英舟在石英管内煅烧,产生的腐蚀性气体可用碱液全部吸收。

36.2.3 铂提纯工艺的选择和制定

选择和制定铂的提纯工艺,主要应从物料成分、成品要求及企业条件等方面进行考虑,并通过少量样品先进行试验后再予以确定。通常可采用溶解 - 氯化铵反复沉淀法,一般经过 3 次反复即可使产品纯度不低于 99.99%。此法对于物料中所含的 Pd、Au、Ag、Fe、Ni、Cu 等杂质,除去效果很明显,但 Rh、Ir 分离不够好。工艺具有操作简单、技术条件易控制、产品质量稳定、成本较低等优点,不足之处是王水溶解氯铂酸铵的速度很慢、生产周期长、直收率低、污染严重(产生大量 NO、NO_2)、对设备要求严格,因此改进也主要集中在这些方面。

固体离子交换溶解 - 氯化铵沉淀法,用强酸性氢型阳离子交换树脂与浆化(热水)的固体氯铂酸铵进行交换,使之进入溶液,反应为:$2R\cdot H + (NH_4)_2PtCl_6 = 2R\cdot NH_4 + 2H^+ + PtCl_6^{2-}$。离子交换时还可以除去部分贱金属杂质。

如用此法处理铂 - 铑丝溶液,经一次氯化铵沉淀,铂中铑含量可降至约 0.12%;经离子交换和第二次氯化铵沉淀,Rh 质量分数可降至 0.02% ~0.03%;经第二次离子交换和第三次氯化铵沉淀,Rh 质量分数可降至 0.0016% ~0.0067%。其他杂质质量分数为:Ir 小于 0.001%,Cu、Ag 小于 0.0001%,Au、Pd 小于 0.0003%,Fe、Ni、Al、Pb 小于 0.0005%,铂纯度不低于 99.99%。对于废铂丝,则仅需氯化铵沉淀后经离子交换溶解和第二次氯化铵沉淀,即可将铂的纯度提高到 99.99% 以上。

还原溶解 - 氯化铵沉淀法,基于 $(NH_4)_2PtCl_4$ 可溶于冷水(热水中极易溶解)的特点。昆明贵金属研究所在 20 世纪 60 年代就提出:在悬浮氯铂酸铵的水溶液中小心加入还原剂水合肼(也可用其他还原剂,如二氧化硫、四氢硼化钠等),使 Pt^{4+} 很快还原为 Pt^{2+} 溶解,此时应仔细观察,严格控制水合肼用量,以避免过度还原为金属铂,反应为:

$$(NH_4)_2PtCl_6\downarrow + 2N_2H_4\cdot H_2O \longrightarrow (NH_4)_2PtCl_4 + 2NH_4Cl + 2H_2O + N_2\uparrow$$

待全部溶解后(如有混浊或沉淀可进行过滤),加 H_2O_2 氧化使 Pt^{2+} 氧化成 Pt^{4+},再加氯化铵沉淀。此法简便易行,可缩短周期、降低试剂消耗、提高直收率,但操作必须十分小心,要严格掌控好还原程度。纯氯铂酸铵沉淀用 5% NH_4Cl 充分洗涤后,抽滤至干。上述过程反复进行 2 ~ 3 次,可得到很纯的铂盐。又如 $(NH_4)_2PtCl_6$ 沉淀用水浆化后加热至 90 ~ 100℃,通入 SO_2 使 Pt^{4+} 还原为 Pt^{2+} 溶解,过滤除去不溶的固体杂质;再用 H_2O_2 或 Cl_2 氧化滤液,使 Pt^{2+} 氧化为 Pt^{4+} 重新生成 $(NH_4)_2PtCl_6$ 沉淀,如此反复精制到需要的纯度。也可用 1 ~ 5 mol/L NaOH 使 $(NH_4)_2PtCl_6$ 转变为 Na_2PtCl_6 溶解,滤去少量不溶物后,用水合肼还原得到铂黑,再用盐酸 - 双氧水溶解。

因为氯化铵反复沉淀法除去 Rh、Ir 的效果不太好,因此当 Rh、Ir 含量较高时,应配合采用氧化水解工艺。

36.2.4 高纯铂的制取

由于一些特殊需求,如制备标准热偶、标准铂电阻温度计、供光谱分析用基体等,需要使用 99.995% ~99.999% 或更高纯度的铂。为此,通常采用氯化铵沉淀、氧化水解和离子交换等工艺相结合的方法进一步提纯。提纯时应注意以下几点:

(1) 操作环境应达到高纯制备的要求,经过滤的空气应保证室内空气纯净度至少达到万级,设备保持清洁、未受污染。

(2) 使用高纯试剂,如优级纯(或 G. R.)HCl、HNO_3、NaOH、NaCl、$FeCl_3$ 等;氧气需经过仔细净化;交换用树脂应经水浸手选和多次洗涤至流出液无 Fe^{2+}、Fe^{3+},交换过的树脂用 6 mol/L优级纯 HCl 浸泡,压洗至流出液无色时方可再用;沉淀铂的 NH_4Cl 需经过重结晶(或通入经过净化的 NH_3 沉淀铂)。

(3) 操作人员应穿戴整齐、干净的工作服、鞋、帽,操作要准确、熟练、仔细、认真。

(4) 纯氯铂酸铵在煅烧前,最好先取小样考查,待分析合格后再批量煅烧。

较纯氯铂酸钠溶液中的微量杂质(如 Pd、Rh、Ir 等),一般可用载体水解法除去。在有 10% NaCl 存在时,用溴酸钠 - 碳酸氢钠水解,以氢氧化铁作载体使微量 Pd、Rh、Ir 共沉淀,与大量的铂定量分离。中国昆明贵金属研究所以约 99.9% 的铂作原料,用王水溶解、赶硝后,转钠盐。将含铂约 50 g/L 的氯铂酸钠溶液加热至 60 ~ 80℃,按铂量的 0.3% 加入 Fe^{3+} ($FeCl_3$)作为载体,然后用 10% NaOH 溶液中和水解,pH 值控制在 7 ~ 8 范围内,维持几分钟后冷却、过滤,得到纯铂溶液。2 kg 批料试验的杂质去除情况见表 36-8,纯海绵铂加工制得的纯铂丝,测得的电阻比值(R_{100}/R_0)也列于表 36-8 中。

表 36-8 用水解及离子交换法提纯所得铂的分析结果①

物料名称	质量分数/10^{-6}										电阻比值② R_{100}/R_0
	Pd	Rh	Ir	Au	Ag	Cu	Ni	Mg	Al	Fe	
原 料	<0.5	<1	<4	<0.38	0.29	>10	<2	0.25	8	1.2	
一次水解液	<0.1	<0.4		<0.2	0.25	>10	<0.5	0.20	6	1	
二次水解液	<0.1	<0.4		<0.2	0.23	>10	<0.5	0.35	3.9	4.3	
六次水解液	<0.1	<0.4		<0.2	<0.2	>10	<0.5	0.41	4.4	1.6	

续表 36-8

物料名称	质量分数/10^{-6}										电阻比值② R_{100}/R_0
	Pd	Rh	Ir	Au	Ag	Cu	Ni	Mg	Al	Fe	
七次水解液	<0.1	<0.4		<0.2	<0.2	>10	<0.5	0.26	5.3	1.3	
七次水解－离子交换	<0.1	<0.4	0.018*	<0.2	<0.2	>10	<0.5	0.28	2.6	<0.76	1.39259～1.39260
六次水解－离子交换③	<0.1	<0.4	0.013*	<0.2	<0.2	9.6	<0.5	1.3	5.6	1.4	1.39261～1.39263
七次水解－离子交换④	<0.1	<0.4	0.017*	<0.2	0.26	0.22	<0.5	0.29	1.7	1.3	1.39258～1.39260

① 除*表明为化学法测得数据外，皆为光谱定量分析结果；

② 99.999%高纯铂的电阻比值为1.39259，此栏内的电阻比值由云南仪表厂测定；

③ 相同产品的电阻比值，由中国计量科学研究院测定的结果为1.39261，由贵金属研究所测定的结果为1.39265；

④ 相同产品的电阻比值，由中国计量科学研究院测定的结果为1.39260～1.39262。

结果说明，采用载体水解法除去铂中的微量Pd、Rh、Ir、Au、Ag、Ni、Al是有效的，但对Cu、Mg、Fe的除去作用不明显，由于当时分析方法的灵敏度限制，虽然在2次水解后从分析结果已看不出杂质含量的下降值（分析数据还在一定范围内波动），但电阻比值的测量数据则显示增加水解次数仍有一定效果。

对比试验说明，用溴酸钠、氧气、氯气作氧化剂都可得到高纯铂，结果见表36-9。

表36-9 用不同氧化剂时氧化载体水解所得纯铂的分析结果

氧化剂	质量分数/10^{-6}										
	Pd	Rh	Ir	Au	Ag	Cu	Ni	Mg	Al	Fe	Si
溴酸钠	<0.1	<0.4	0.014	<0.2	<0.2	0.24	<0.5	0.23	1.8	1	
氯 气	<0.1	<0.4	<0.01	<0.2	<0.1	1.3	<0.5	0.15	0.5	0.3	1.8
氧 气	<0.1	<0.4	<0.01	<0.2	<0.1	1.2	<0.5	0.51	0.61	1.2	3.1

注：电阻比值R_{100}/R_0的测定结果为：以溴酸钠为氧化剂的产品1.39265～1.39269，以氯气为氧化剂的产品1.39265～1.39267，以氧气为氧化剂的产品1.39267。

用氧气作氧化剂时，氯铂酸钠溶液中加入0.3% $FeCl_3$作载体，加热至60℃左右，通入氧气氧化15 min，再加热溶液至90℃以上，并用10% NaOH调pH=7～8，水解后维持1～2 min，迅速冷却、过滤便得到十分纯净的铂溶液，且结果比较稳定。

水解后的铂滤液（纯氯铂酸钠溶液）用盐酸调pH=2～2.5，进行阳离子树脂（上海树脂厂产732型）交换，流出液pH<1，以进一步除去剩余的贱金属杂质。交换后的溶液用盐酸酸化至pH<0.5，通入氨气沉淀铂（应避免因试剂不纯使产品纯度达不到要求；如采用重结晶的高纯NH_4Cl作沉淀剂时，溶液中不需要有过量盐酸，无需进行酸化）。沉淀完毕后，立即过滤并用1%氯化铵溶液洗涤。铂盐经烘干、煅烧后，再水洗脱钠，即可得到高纯海绵铂。用HCl调pH=2～2.5，阳离子交换树脂交换。

用99.99%铂（$R_{100}/R_0=1.3921$）分别经过三次水解后离子交换（$R_{100}/R_0=1.39257$）、五次水解后离子交换（$R_{100}/R_0=1.39267$）和7次水解后离子交换（$R_{100}/R_0=1.39269$），测试结果说明，其电阻比值随水解次数的增加而逐步提高。但纯度越高时，每次水解的效果越不明显，而且过多地进行水解不仅不会提高纯度，反而会大大降低铂的直收率和成品率。

以纯度为99.76%～99.97%的铂为原料，经过$(NH_4)_2PtCl_6$固体离子交换4～5次，也可制得99.998%～99.999%的铂。

原料为粗铂时，经3次氧化载体水解，用NH_4Cl沉淀铂（母液中$w(NH_4Cl)=17\%$时，Pt沉淀率为99.9%），再经一次还原－氯化铵沉淀，可产出99.995%的高纯铂，直收率达98.73%。

制备光谱分析用铂基体，通常以纯度不低于99.9%的海绵铂为原料。工艺的原则流程为：海绵铂用王水溶解—赶硝转钠盐—氧气氧化载体水解—阳离子交换—NH_4Cl沉铂—纯氯铂酸铵煅烧，可获得纯度不低于99.999%的海绵高纯铂。

36.3 钯的提纯

粗钯（粗钯盐）的传统精炼方法是氯钯酸铵沉淀法和二氯二氨配亚钯法。钯易溶于HCl溶液，但当物料经过高温处理或被氧化而变为PdO后，则很难溶解，甚至连王水都不溶。通常可用氢气还原工艺处理，但需要一定条件且操作复杂。改进的方法是，将PdO悬浮在水中（$m_{固体}:V_{液体}=1:(3\sim5)$），在不断搅拌下加入水合肼（还原1 g钯需用水合肼1 mL，并过量5%～10%）使PdO还原为钯黑，钯回收率高于99%。

36.3.1 氯钯酸铵沉淀法

氯钯酸铵沉淀法基于Pd^{4+}与氯化铵作用生成难溶的$(NH_4)_2PdCl_6$，而与贱金属及某些贵金属分离的原理。粗钯、海绵钯或钯合金可用王水溶解，在分散状态下用HNO_3也可溶解，在彻底除去溶液中的硝酸根与游离硝酸后，溶液呈透明的红棕色；还可用水溶液氯化法溶解。在溶液中钯呈高价的Pd^{4+}状态。当钯以Pd^{2+}状态存在于氯化物溶液中时，沉淀前必须加入氧化剂，如HNO_3、Cl_2或H_2O_2等，使Pd^{2+}氧化为Pd^{4+}。其中，Cl_2最方便；HNO_3氧化的沉淀效果虽好，但操作不便且废液不易处理；H_2O_2的氧化效果较差。用氯气氧化－沉淀钯的反应如下：

$$H_2PdCl_4+2NH_4Cl+Cl_2 \xlongequal{} (NH_4)_2PdCl_6\downarrow +2HCl$$

操作时，控制溶液含钯40～50 g/L，室温下通入氯气约5 min，然后按理论量和保证溶液中有10%的NH_4Cl计算加入固体氯化铵，继续通入氯气，直至钯完全沉淀为止。一般延续时间需约30 min。沉淀完毕即过滤，并用10% NH_4Cl溶液（应通入氯气饱和）洗涤，即可得到纯钯盐。如需进一步提纯，可用纯水使氯钯酸铵（红色固体）浆化，加热煮沸，在水溶液中长时间加热时，Pd^{4+}将转化为Pd^{2+}而被溶解，溶液呈暗红色，反应式为：

$$(NH_4)_2PdCl_6+H_2O \longrightarrow (NH_4)_2PdCl_4+HCl+HClO$$

冷却后重复进行上述氧化－氯化铵沉淀过程，可得到纯氯钯酸铵，经煅烧和氢还原可得纯海绵钯。氯钯酸铵沉淀法能有效地除去贱金属杂质，但较难除去其他贵金属。故当其他铂族金属杂质含量较高时，单独使用此法较难将钯的纯度提高到99.9%以上。当需要更高纯度的钯时，必须和其他方法联合使用。

36.3.2 二氯二氨配亚钯法

二氯二氨配亚钯法也是传统方法，自1881年由俄国化学家提出后一直沿用至今。此法基于钯的氯配合物能与氢氧化铵配合生成可溶性盐的特点。

$$H_2PdCl_4+4NH_4OH \xlongequal{} [Pd(NH_3)_4]Cl_2+4H_2O+2HCl$$

在加入氨水配合的过程中，还有下列反应：

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

$$2NH_4Cl + H_2PdCl_4 = (NH_4)_2PdCl_4 + 2HCl$$

$$[Pd(NH_3)_4]Cl_2 + (NH_4)_2PdCl_4 = [Pd(NH_3)_4]PdCl_4 \downarrow + 2NH_4Cl$$

$[Pd(NH_3)_4]PdCl_4$ 是一种肉红色的钯盐(又称沃凯连盐),继续加氨水时按下式溶解:

$$[Pd(NH_3)_4]PdCl_4 + 4NH_4OH = 2[Pd(NH_3)_4]Cl_2 + 4H_2O$$

钯溶液中的其他铂族元素、金和一些贱金属杂质,在碱性氨溶液中都将形成氢氧化物沉淀。但料液中的 Rh、Ir 可能被还原为 +3 价,并生成 $(NH_4)_2RhCl_5$ 和 $(NH_4)_2IrCl_5$,与钯一道进入溶液,少量的 Rh、Ir 也可呈氢氧化物沉淀 $[Me(OH)_3]$ 或 $[Me(NH_3)_5 \cdot Cl]Cl_2$ 进入配合渣;Ag^+、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+} 等可与氨水配合,生成 $[Me(NH_3)_6]Cl_n$ 形态的氨配合物,其逐级不稳定常数皆低于 10^{-3},不能与溶液中的钯分离。滤去沉淀得到钯的氨配合物溶液,用盐酸中和,生成黄色的二氯二氨配亚钯沉淀,反应如下:

$$[Pd(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl = [Pd(NH_3)_2]Cl_2 \downarrow + 2NH_4Cl$$

沉淀过滤和洗涤即获得纯钯盐,再经煅烧和氢还原得到纯海绵钯。如要获得更高纯度的钯,可用氨水溶解二氯二氨配亚钯盐,反应如下:

$$[Pd(NH_3)_2]Cl_2 + 2NH_4OH = [Pd(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2O$$

再加盐酸中和,生成 $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$ 沉淀。反复溶解、沉淀,即可获得纯度高于 99.99% 的纯钯产品。二氯二氨配亚钯法从含钯溶液中制取纯钯,过程中的成分变化见表 36-10。由表 36-10 可见,用此法去除表列金属杂质的效果是明显的。也有报道称,用锌粉(钯量的 4 倍)置换镀钯废液,酸洗后得到的粗钯质量分数不小于 85%(回收率高于 97%),用王水溶解、赶硝—氨水配合—酸化沉淀—焙烧、氢还原的工艺处理,可获得纯度不低于 99.99% 的海绵钯,回收率高于 98%。

表 36-10 钯净化过程中的化学成分变化 (g/L)

物料名称	Au	Ag	Cu	Pb	Bi	Pt	Pd
还原后液	0.27	0.24	0.07	1.82	21.86	0.14	10.90
一次氨化	0.015	0.12	0.05	0.007	0.007	0.063	10.40
四次氨化	0.0013	0.0050	0.002	0.007	0.0011	0.018	35.31
海绵钯①	0.003	0.003	≥0.0025	0.001		0.008	≥99.9

① 其他杂质质量分数为:Si 0.004%、Fe 0.001%、Al 0.001%、Ni 0.001%、Ir 0.012%、Rh 0.004%。

纯钯氨配合物溶液还可用甲酸等还原剂还原,得到海绵状金属钯,其反应为:

$$[Pd(NH_3)_4]Cl_2 + HCOOH = Pd \downarrow + 2NH_3 + CO_2 \uparrow + 2NH_4Cl$$

还原是在室温下往溶液中徐徐加入甲酸并不断搅拌,直至溶液中的钯全部被还原,过滤、洗涤(用纯水洗涤)后经干燥即可得到海绵钯。还原 1g 钯需约 2~3 mL 甲酸。此过程较简单,金属回收率也较高;但所得海绵钯颗粒较细,松装相对密度小,包装及使用转移时易飞扬损失,一些用户不大欢迎。另外,溶液中未除去的铜、镍等杂质也将被还原,影响了钯的纯度。

当粗钯(或钯氯配合物溶液)中含较多的贱金属杂质和其他铂族金属杂质时,应同时采用氯钯酸铵沉淀法和二氯二氨配亚钯法,即采用"联合法"进行提纯,可望获得 99.99%~99.999% 的高纯钯。

36.3.3 高纯钯的制取

一般情况下，反复使用氯化铵沉淀—二氯二氨配亚钯法精制，得到的纯 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 经煅烧、氢还原，可获得纯度不低于99.99%的海绵钯；也可用水合肼还原得钯黑。

金川冶炼厂采用氯化铵沉钯—二氯二氨配亚钯精制—水合肼还原法（工艺流程见图36-1）从复杂料液（DBC萃取分离金、氯化铵沉铂后的钯原液，成分见表36-10）中制取99.99%的钯。

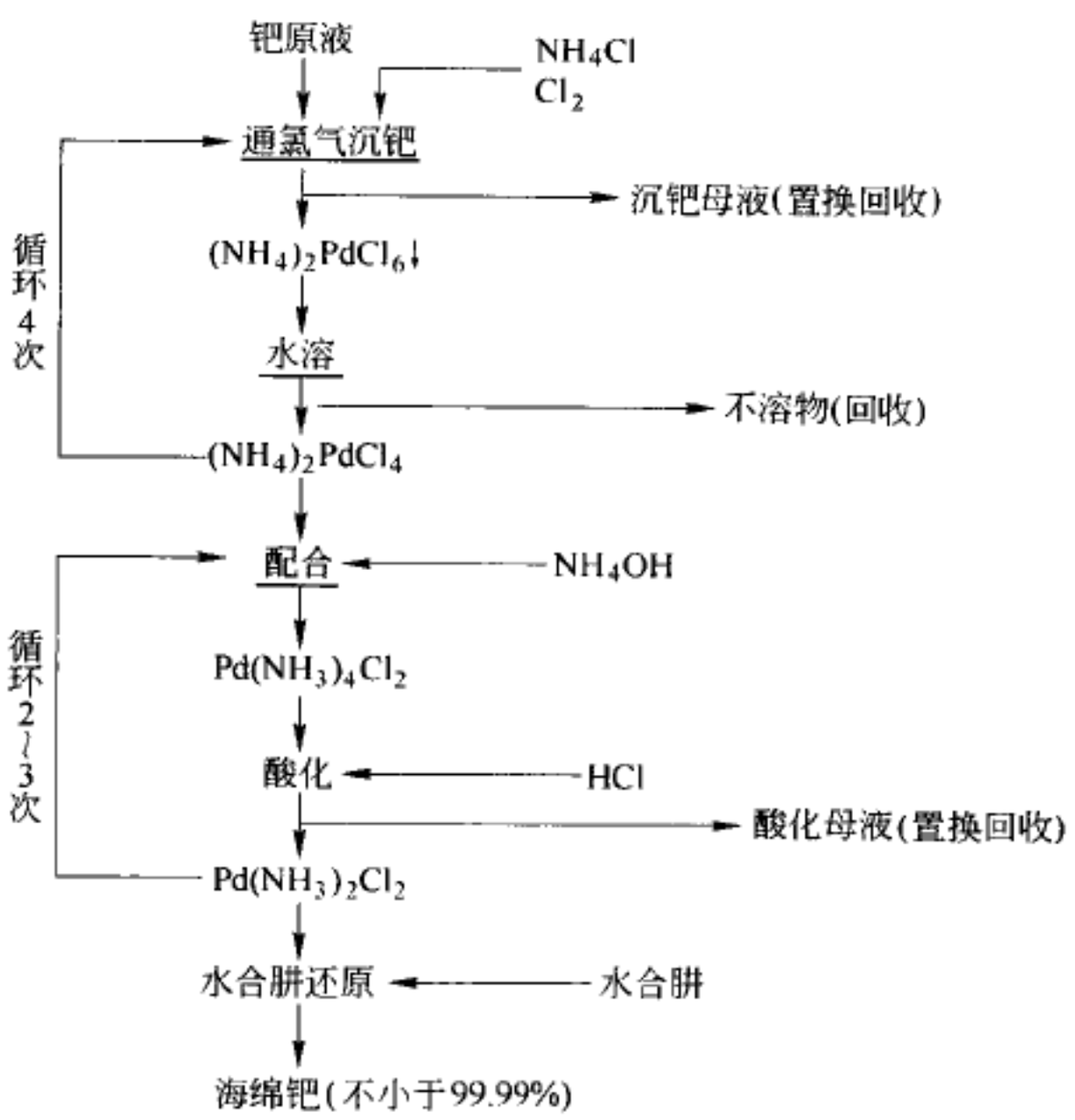


图36-1 钯精制工艺流程

用水合肼还原法代替传统的煅烧—氢还原工艺，即将 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 浅黄色沉淀物用氨水溶解直至 pH=8~9，加热、缓慢加入 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 还原，直至反应后的溶液清亮为止。操作时应控制水合肼的加入速度，特别是开始加入时要慢，以免冒槽；溶液清亮后过滤，用水洗沉淀至洗液呈中性，120℃下烘干。相比于传统工艺，钯的直收率提高约9%，实收率提高1.5%（新工艺直收率为92.34%，实收率为99.24%）。工业试生产的一级品率（99.99%纯钯）由传统工艺的47.7%提高到94.14%。水合肼还原后，母液中仅含 Pd 0.0001~0.0002 g/L，即钯基本不损失。新工艺比原工艺简单，工艺衔接合理，不仅取消了煅烧—氢还原工艺，减少了精炼过程2~3次，而且改善了操作环境。此工艺也可将含 Pd 80%~99%的粗钯及废料再生所得的粗钯溶液提纯到99.99%，分析结果见表36-11。

表36-11 钯原液及提纯后产品的化学成分

物料名称	Pd	Pt	Au	Rh	Ir	Ni	Cu	Fe	Pb	Mg	Al	Si
原液-1/g·L^{-1}	22.9	1.41	0.19	1.69	0.6	2.37	9.78	0.20				
原液-2/g·L^{-1}	10.98	1.75	0.22	0.53	0.19	1.44	25.94	1.99				

续表 36-11

物料名称	Pd	Pt	Au	Rh	Ir	Ni	Cu	Fe	Pb	Mg	Al	Si
海绵钯 -1/ %	99.99	0.001	0.0006	0.001	0.001	0.0006	0.0003	0.0007	0.0003	0.0002	0.0003	0.002
海绵钯 -2/%	99.99	0.0026	0.0006	0.001	0.001	0.0006	0.0003	0.0007	0.0003	0.0002	0.0003	0.002

注:原液 -1、海绵钯 -1 为小试,原液 -2、海绵钯 -2 为工业试生产。

用上述工艺认真操作,可稳定生产 99.99% 的纯钯,并不难获得 99.995% 的产品。但要使产品纯度不低于 99.999%,制备光谱纯钯基体则比较困难,只能在具备高纯生产的条件下(参照高纯铂制备),由熟练技术人员精心操作,小批量试制。通常以 99.99% 的海绵钯作为原料,经王水溶解—氯钯酸铵沉淀(反复 1 ~ 2 次)—水浆化、煮沸溶解—滤液加碱水解—滤液配合酸化(反复 2 次)—纯 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 煅烧、氢还原工艺,制得海绵钯基体的纯度不低于 99.999%。

36.4 钌的提纯

钌提纯的主要原料是粗钌及蒸馏分离所得的含钌盐酸溶液,粗钌通常用碱熔 - 水浸法转变成钌溶液。钌提纯的主要任务是除去性质相似的杂质锇。

赶锇时,将钌溶液装入洁净的玻璃或搪玻璃的蒸馏釜中,排气管接入锇吸收瓶(内装 20% NaOH -3% 乙醇溶液),加热煮沸 40 ~ 50 min,使 OsO_4 挥发并被吸收,直至用硫脲棉球检查不呈红色后再加一定数量的双氧水,将残存的锇继续氧化挥发。除锇后的钌溶液,加热浓缩至含钌约 30 g/L,热态下加入固体氯化铵,生成黑红色的氯钌酸铵 $(NH_4)_2RuCl_6$ 沉淀冷却、过滤,沉淀用无水乙醇洗至滤液无色,经烘干、煅烧、氢还原可得 98% ~99% 的海绵钌。

钌用重蒸馏法提纯,可采取如下方式进行:

(1) 赶锇后的钌吸收液浓缩至近干,然后加水溶解,控制 pH = 0.5 ~ 1,在加热及抽气的条件下加入一定数量的 20% $NaBrO_3$ 溶液和 20% NaOH 溶液;当 RuO_4 大量逸出时,停止加入 NaOH,继续加 $NaBrO_3$ 溶液,直至用硫脲棉球检查无色为止。这时得到的钌吸收液,再按前述方法处理,即可得到 99.9% 的海绵钌。

(2) 钌吸收液用 NaOH 中和为 $Ru(OH)_3$ 沉淀,过滤后的沉淀转入蒸馏瓶中并用纯水浆化(固液比为 1),加入 $NaBrO_3$(或 $NaClO_3$)溶液,逐步升温后加入 6 mol/L H_2SO_4 溶液,再升温至 100℃左右。蒸馏完毕后,钌吸收液采用赶锇—浓缩—氯化铵沉淀法处理,也可得 99.9% 的海绵钌。

(3) 二段蒸馏法将钌吸收液加热至 60℃,调 pH 值后加 Na_2S 将其沉淀为 RuS_2,再将蒸馏获得的钌吸收液浓缩蒸干,经煅烧、还原、酸煮除去 Fe、Si 后,烘干得到纯度达 99.97% 的钌粉。

36.4.1 硝酸赶锇—二次蒸馏法

硝酸赶锇—二次蒸馏法的工艺流程见图 36-2。

工艺要点为:(1) 硝酸分锇,以加入浓度为 10% 的硝酸为宜,锇除去率达 82.6% ~ 87%,钌回收率为 94.3% ~99.5%。(2) 钌液分锇后,用 20% ~40% NaOH 溶液中和沉淀,控制终点 pH = 6 ~ 10,钌沉淀率高于 99.9%;沉淀物(水合钌)浆化,加碱通氯蒸馏,钌蒸出率达 99.9%。(3) 蒸馏所得纯钌液(1:1 HCl 吸收液)缓慢升温至 70 ~80℃,加热 3 ~4 h,使

全部钌转化为稳定的 H_3RuCl_6；升温浓缩至溶液含 Ru 约 100 g/L，加入分析纯 NH_4Cl 沉淀钌，沉淀率为 98.4% ~99.4%。NH_4Cl 用量为理论量时，钌沉淀率达 95.2%；为理论量 6 倍时，沉淀率为 97.2%。（4）$(NH_4)_2RuCl_6$ 沉淀经氢还原煅烧得钌粉（$w(Ru) \geqslant 99.9\%$）；母液加硫化钠沉淀回收钌，回收率为 99.9%，残液含 Ru 0.0002 g/L。

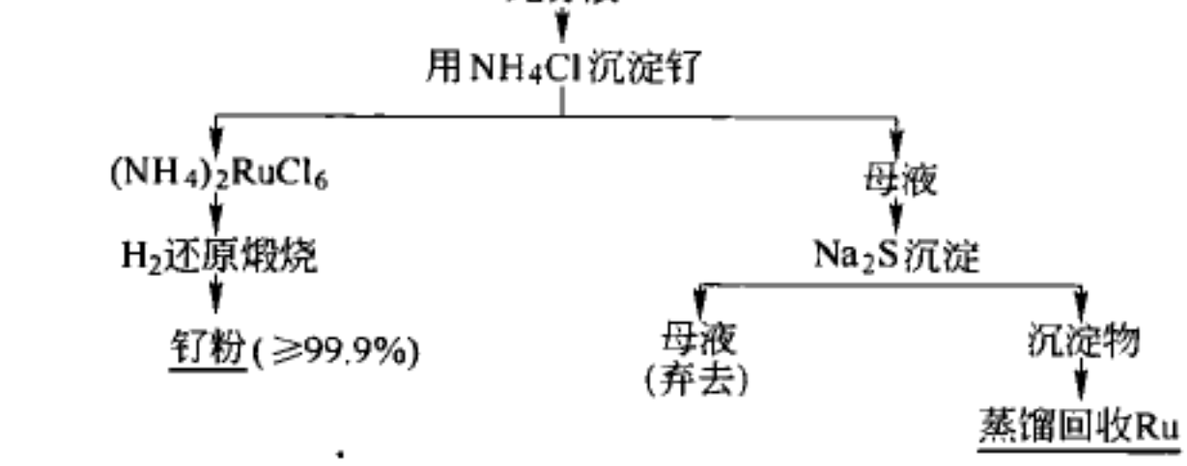


图 36-2 硝酸赶锇一二次蒸馏法的工艺流程

综合条件试验，钌直收率为 89.33%，总收率为 98.53%，产品纯度为 99.987%。

36.4.2 二段蒸馏法

二段蒸馏法提纯钌，中心环节是用不同的氧化剂使锇、钌分别氧化挥发和用 Na_2S 沉淀富集。如以平均含钌质量浓度为 0.6 ~0.8 g/L（Os 0.008 ~0.2 g/L）的钌吸收液为原料，经图 36-3 所示的工艺流程处理，可稳定获得纯度大于 99.97% 的钌粉。

工艺要点为：

（1）硫化钠沉淀。提纯用的钌吸收液浓度较低，需先进行富集。钌吸收液加热至 60℃，调 pH 值后加入 Na_2S 沉淀，反应为：$H_2RuCl_6 + 2Na_2S = RuS_2 \downarrow + 4NaCl + 2HCl$。母液浓缩后进行第二次沉淀，二次沉淀得到的 RuS_2 合并作为第二段蒸馏的原料。合计二次沉淀率平均达 98.9%。

（2）双氧水赶锇。RuS_2 在蒸馏瓶中用 H_2SO_4 浆化、溶解，加热到 100℃，加入双氧水进行一段蒸馏除 Os，蒸出的 OsO_4 用碱液吸收，吸收液合并转入锇系统回收，蒸馏反应为：$Na_2OsCl_6 + 4H_2O_2 = OsO_4 \uparrow + 4H_2O + 2NaCl + 2Cl_2 \uparrow$。锇蒸馏效率为 97.6% ~98.25%，平均可达 98%。

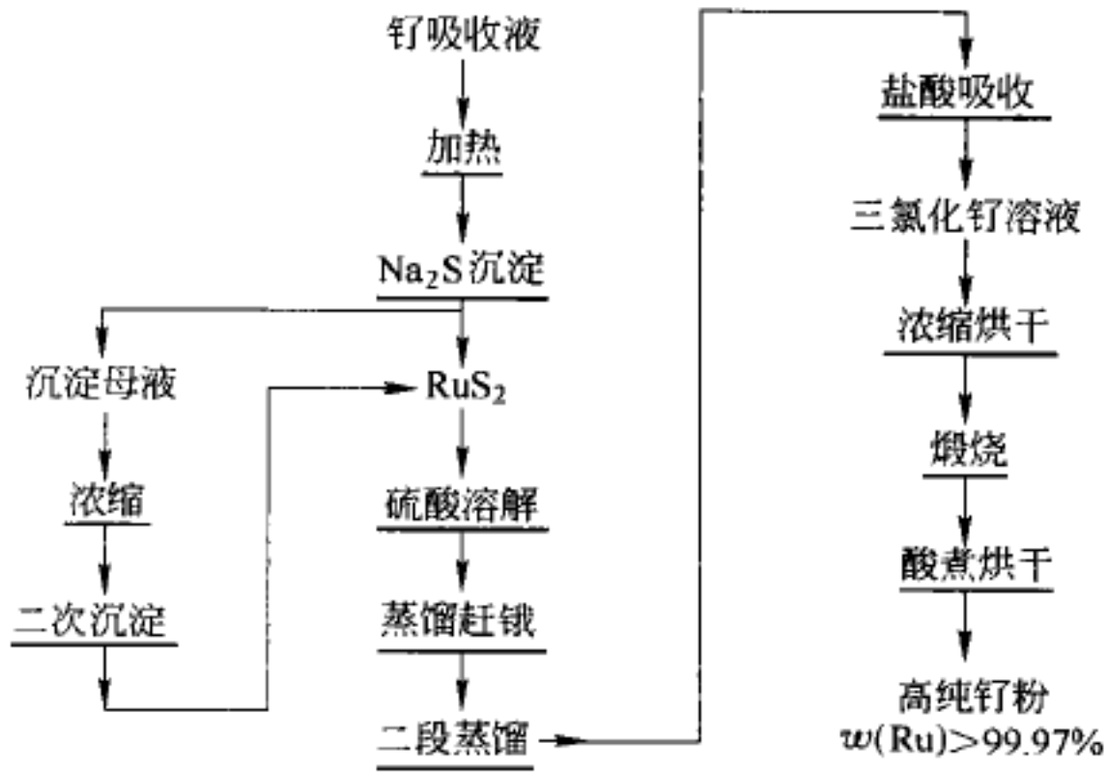


图 36-3 钌二次蒸馏提纯工艺流程

(3) 二段蒸馏。除 Os 后继续控制反应温度为 100℃,加入 40% $NaClO_3$ 进行二段蒸馏,蒸出的 RuO_4 用酸溶液吸收,钌吸收率近 99%。整个蒸馏过程的 Ru 回收率高于 97%。蒸馏及吸收的反应式为:

$$3Na_2RuO_4 + NaClO_3 + 3H_2SO_4 = 3RuO_4 \uparrow + 3Na_2SO_4 + NaCl + 3H_2O$$

$$4RuO_4 + 12HCl = 4RuCl_3 + 6H_2O + 5O_2 \uparrow$$

二段蒸馏得到的钌吸收液纯度高,可直接加温浓缩蒸干,经煅烧、还原,再用酸煮除去微量的铁、硅,烘干,所得金属钌粉 $w(Ru) > 99.97\%$。全工艺试生产,Ru 实收率不低于 95%。

钌盐酸溶液也可用萃取法精炼,即可用 CCl_4 萃取分离钌吸收液中的杂质锇。为了使锇比较彻底地除去,萃取时可加入 H_2O_2 氧化。萃取后的钌溶液经浓缩、氯化铵沉淀,即可得到纯钌铵盐。有机相中的锇以 NaOH 溶液反萃,并使有机相再生。四氯化碳也可用于萃取四氧化钌,并以二氧化硫饱和的 6 mol/L HCl 反萃。阿克统精炼厂已将此工艺用于提纯某些钌试样。该法的主要缺点是萃取剂毒性较大和萃取过程必须在较低温度下进行。

36.5 锇的提纯

36.5.1 锇的提纯方法

锇的提纯主要是对锇吸收液的处理,主要有以下方法可供选择。

36.5.1.1 还原沉淀法

在四氧化锇的碱性吸收液中加入还原剂(酒精或硫代硫酸钠溶液),使锇全部转变成 Na_2OsO_4。冷态下加入固体氯化铵,析出浅黄色的弗氏盐 $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$。由于氯化铵与氢氧化钠反应生成氨,能使弗氏盐转变成可溶性氨化物,因此氯化铵不能过量。沉淀完毕,立即滤出弗氏盐并用稀盐酸洗涤,在 70 ~ 80℃下烘干,在 700 ~ 800℃下煅烧,氢还原得到海绵锇。但是,氯化铵沉淀率不高,有 10% 以上的锇留在母液中,需加入 Na_2S 处理得硫化锇,再返回蒸馏过程。另外,所得的产品纯度不高。

36.5.1.2 硫化钠沉淀—吹氧灼烧法

硫化钠沉淀—吹氧灼烧法的原则工艺流程,见图 36-4。

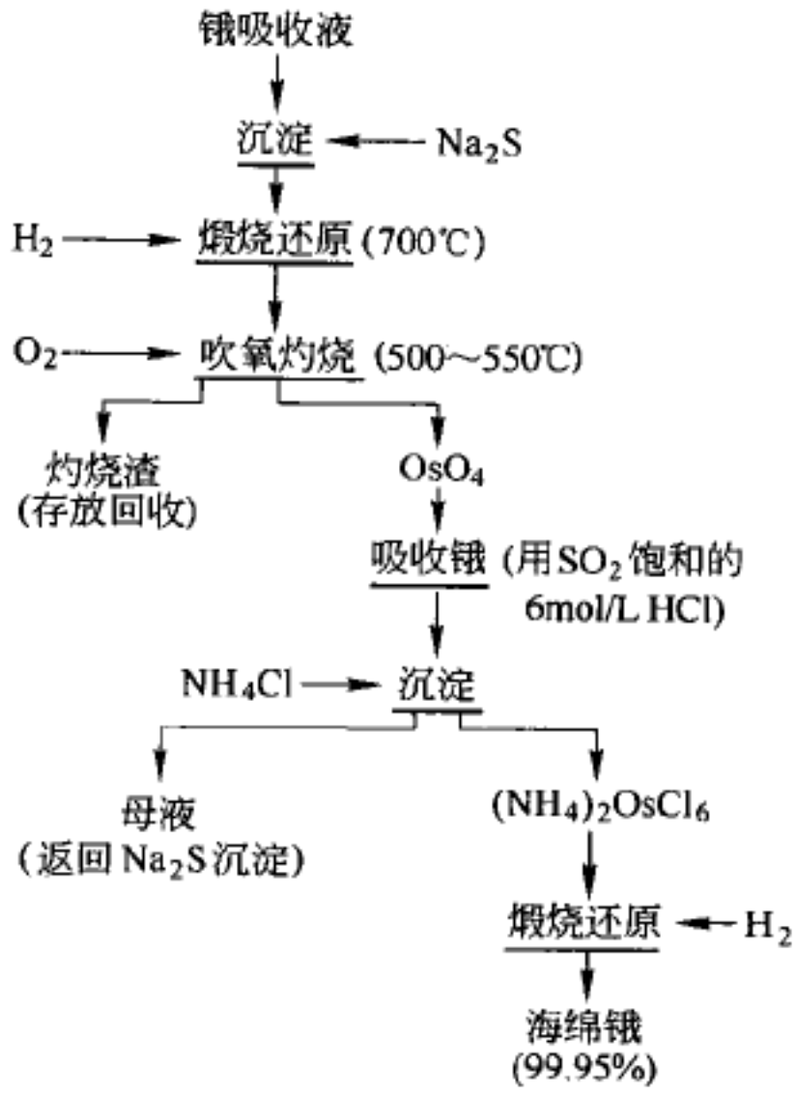


图 36-4 硫化钠沉淀—吹氧灼烧法提纯锇的工艺原则流程

锇吸收液中加入硫化钠,沉淀得到的硫化锇用水仔细洗涤脱钠。煅烧、还原以及吹氧灼烧均需在密封良好的管式炉中进行。锇吸收液需陈放 24 h,并浓缩至含锇 20～30 g/L,加入固体氯化铵沉淀,煅烧、还原结束后,继续通氢气或氮气等,在保护气氛下冷却。此提纯法回收率较高、产品质量稳定,但流程较长、技术要求较高。

36.5.1.3 二次蒸馏—加压氢还原法

二次蒸馏—加压氢还原法提纯锇的原则工艺流程,见图 36-5。

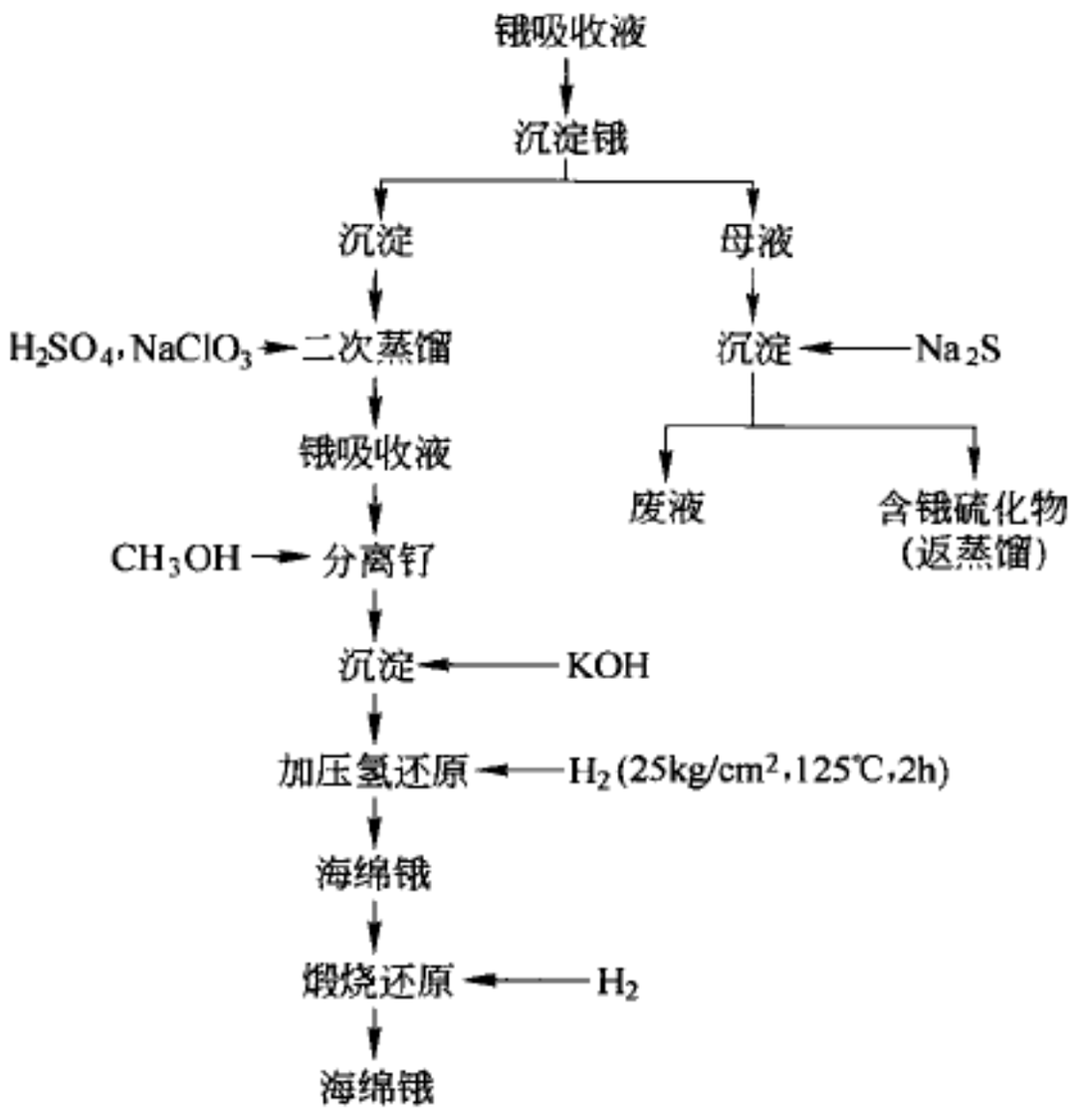


图 36-5 二次蒸馏—加压氢还原法提纯锇的工艺原则流程

锇吸收液通入 SO_2 并加入适量硫酸,控制终点 pH = 6,使深红色的 $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ 生

成粉红色的$[OsO_2(OH)_4]^{2-}$，然后和 SO_2 反应生成钠锇亚硫酸盐$(Na_2O)_3OsO_3(SO_2)_4 \cdot 5H_2O\downarrow$，反应式为：

$$2OsO_4 + 12NaOH + 8SO_2 + 4H_2O = 2[(Na_2O)_3OsO_3(SO_2)_4 \cdot 5H_2O]\downarrow + O_2\uparrow$$

沉淀过滤、洗涤后进行二次蒸馏，加入3:7 HCl，液固比为5，缓慢加入 H_2O_2，使锇氧化为 OsO_4 挥发。所用设备及操作与前述蒸馏分离锇、钌相同。锇呈 Na_2OsO_4 状态进入 NaOH 吸收液，所含的微量钌与加入的 CH_3OH 作用生成 $Ru(OH)_4$ 沉淀，过滤除去。滤液加入固体 KOH 沉淀完后，静置一段时间，过滤并用无水乙醇洗涤锇酸钾。锇酸钾浆化后加入高压釜，在125℃、25 kPa 氢气条件下还原 2 h，产出金属锇。过滤、干燥后在氢气中煅烧、还原，得成品海绵锇。

此法精炼得到的产品锇质量较高也较稳定，锇回收率也很高。

二次蒸馏除钌、过滤后的纯锇溶液，也可加入浓 HCl 调整 pH = 6，直接用水合肼还原，终点控制为 pH = 8 ~ 9，沉淀经洗涤、煅烧、氢还原得纯度为 99.9% 的金属锇，此工序锇的直收率高于 95%。

36.5.1.4 氢直接还原 OsO_4（或 Na_2OsO_6）法

将 200 g 92% 的粗锇粉放入蒸馏瓶中，加入浓度为 3 mol/L 的 H_2SO_4，使锇转变为 OsO_4 气体馏出，OsO_4 蒸气直接导入石英反应管（管式电炉外加热）中通氢气还原（条件为 500℃、氢分压 0.4 kPa），获得的锇粉纯度达 99.992%，直收率为 99.2%。

36.5.2 金川冶炼厂生产工艺

金川冶炼厂根据生产实践，选用的工业生产流程为：锇吸收液—SO_2 沉锇—盐酸溶解加 H_2O_2 二次蒸馏—NaOH 吸收液调 pH 值、水合肼还原—煅烧、氢还原—HF 除硅，得到的锇粉纯度不低于 99.9%。按此工艺生产，一般锇粉纯度不低于 99.95%，但也有个别产品的纯度接近 99.9%；整个提纯过程，锇直收率约为 85%，实收率约为 89%。生产实践证明，该工艺稳定、流程短、直收率高。

36.6 铑的提纯

铑、铱不仅提纯比铂、钯困难，溶解也困难得多。因此，在精炼过程中得到的溶液或盐类在没有确认其纯度已经达到要求时，不要轻率地转变成金属。

生产时，溶解粗金属铑一般采用中温氯化法或硫酸氢钠熔融法。用中温氯化法时，将金属铑粉（如果是致密的粗金属铑，则需先经过碎化处理，如加锌粒共熔，经水淬、酸溶转为粉状）与为铑量 30% 的 NaCl 混合后装入石英舟，在管式炉内于 750 ~ 800℃ 下通氯气进行氯化，得到的氯铑酸钠用稀盐酸浸取。采用硫酸氢钠熔融法时，将铑粉与 8 倍量的硫酸氢钠混合，装入刚玉坩埚，500℃ 左右下在坩埚炉内共熔，熔块用水浸取。如果氯化渣或水浸渣中仍含有较多量的铑，则可重复上述氯化或熔融过程。硫酸氢钠熔融法过程长、试剂耗量大，且制得的溶液还需要转化成为氯配合物才能进行下一步处理，故条件具备时最好采用中温氯化法。但在小批量、零星处理时，硫酸氢钠熔融法仍常被采用。

对于粗铑及含铑大于 10% 的合金废料，所采用的铝合金碎化—盐酸浸出铝—盐酸加 H_2O_2 溶解铑黑—粗氯铑酸溶液精制工艺已获得专利。

36.6.1　提纯铑的常用方法

36.6.1.1　亚硝酸钠配合法

E·维切尔斯等提出的亚硝酸钠配合法，是除去铑中贱金属的最有效方法之一。氯铑酸溶液（控制铑质量浓度为约 50 g/L）加热至 80～90℃，调整 pH = 1.5，在搅拌下加入固体 $NaNO_2$，可很快转化为可溶性的亚硝基配合物，反应为：

$$2H_3RhCl_6 + 18NaNO_2 \longrightarrow 2Na_3Rh(NO_2)_6 + 12NaCl + 3NO\uparrow + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

溶液中的其他铂族金属也能生成类似的亚硝基配合物。在 pH≤8 时，$[Pd(NO_2)_4]^{2-}$ 煮沸不分解；但当 pH > 10 时，则分解为氢氧化物；在 pH = 10 时，$[Pt(NO_2)_4]^{2-}$、$[Ru(NO_2)_6]^{3-}$、$[Ir(NO_2)_6]^{3-}$ 煮沸都不产生水解。贱金属中只有 Ni、Co 能形成亚硝基配合物，但分别在 pH = 8 及 pH = 10 时完全分解（其他贱金属水解 pH 值参看 6.2.1 节）。亚硝酸钠还将使溶液中的氯金酸（$HAuCl_4$）还原成单体金，而与铑分离。

亚硝酸钠与酸作用可放出 NO 和 NO_2 气体，反应为：$NaNO_2 + HCl = NaCl + HNO_2$，$2HNO_2 = H_2O + NO_2\uparrow + NO\uparrow$。所以在加入亚硝酸钠时，铑溶液的 pH 值应不小于 1，否则会使亚硝酸钠消耗量增大，产生大量黄烟并容易冒槽。

净化后的铑溶液如果 Pt、Pd 杂质含量不合格，还可将溶液酸化至微酸性，加入 NH_4Cl 在低温（低于 10℃，以 8℃为宜；温度较低时，铑沉淀的溶解度小，否则将降低铑的直收率）下沉淀，反应为：$Na_3Rh(NO_2)_6 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2Na[Rh(NO_2)_6]\downarrow + 2NaCl$。Pt、Pd 不生成沉淀，可与 Rh 分离。Ir 生成和 Rh 类似的白色沉淀 $(NH_4)_2Na[Ir(NO_2)_6]\downarrow$，故不能除去。

亚硝酸钠配合法的实际操作为先将粗氯铑酸溶液蒸发至近干，赶除过量盐酸，然后用蒸馏水溶解至溶液含 Rh 50 g/L，用 20% NaOH 溶液调 pH 值为 1.5，加热溶液至 70℃以上。按理论量的 1.5 倍，在不断搅拌下缓慢加入固体亚硝酸钠并升温至近沸，溶液由紫红色变为透明的淡黄到黄色（有的文献报道为稻草黄色，有 Cu 时呈绿色），煮沸约 0.5 h，溶液最终 pH = 7.5。如果 pH 值低于此值，则用 10% NaOH 调至 pH = 8～9，溶液继续煮沸 1 h 后过滤，生成稳定的铑亚硝基配合物 $Na_3Rh(NO_2)_6$，大部分非贵金属杂质呈棕色氢氧化物沉淀析出，可过滤除去，用 10% NaCl 中性溶液仔细洗涤沉淀。保存氢氧化物沉淀以待回收其中的贵金属。净化后的铑溶液如 Pt、Pd 含量不合格，可用醋酸将溶液酸化至微酸性，按 1 g Rh 加入 1 g NH_4Cl 的比例在低温（低于 10℃，以 8℃为宜）下沉淀完毕，迅速滤出所沉淀的铑盐。沉淀用冷却的 1% NH_4Cl 溶液仔细洗涤 4～5 次，纯品应为白色。滤饼用 6 mol/L HCl 溶解并浓缩蒸干、赶硝，用 10% HCl 溶解使 Rh 转化为氯配合物，取样分析合格后再用甲酸还原为铑黑；或加 NH_4Cl 沉淀，热分解得金属铑（灰色粉末）。

36.6.1.2　硫化沉淀

在亚硝酸钠精制法的基础上，借鉴载体水解法精制铂的成功经验，增加 $FeCl_3$ 作载体，以提高分离杂质的效果；同时，加入硫化钠以有利于 Pt、Pd、Au，特别是 Pd、Au（生成难溶的沉淀 PdS 和 Au_2S_3）的除去。贵金属硫化物的溶解度顺序为：$Ir_2S_3 > Rh_2S_3 > PtS_2 > Ru_2S_3 > Os_2S_3 > PdS > Au_2S_3$。室温时向溶液中通入 H_2S，其饱和浓度可达 0.1 mol/L。当溶液中金属离子浓度 $c(Me)^{n+} = 0.4$ mol/L 时，生成的金属硫化物的平衡 pH 值见表 36-12。

表 36-12 金属硫化物生成平衡时的 pH 值

MeS	Cu_2S	Ag_2S	CuS	SnS	Bi_2S_3	PbS	CoS	NiS	FeS
pH 值	-8.35	-10.5	-4.55	-1.00	0.38	-0.85	2.85	3.24	4.9

溶液 pH 值不小于某金属硫化物的平衡 pH 值时，该金属离子将与 H_2S 作用产生硫化物沉淀。室温下通 H_2S 即可产生 PdS 黑色沉淀，大部分铂也将呈 PtS_2 黑色沉淀析出。而 Rh 需在 80 ~ 90℃才能生成 Rh_2S_3 黑色沉淀，Ir 则需在 100℃生成 $Ir_2S_3 \cdot 3H_2O$ 暗褐色沉淀。实践证明，硫化钠加入到一定数量后可以有效地除去 Pd 和 Au，可少量除去 Pt（仅有较少量的 Pt 被沉淀），完全不能去除 Ir、Rh。硫化反应将产生酸，使溶液 pH 值下降。实际操作中以稀 Na_2S 溶液（$w(Na_2S) < 5\%$，通常为 2% ~ 3%）作硫化剂，使用起来比 H_2S 方便得多，此时由于硫化反应将使溶液 pH 值略有升高。

实际操作通常是：铑的亚硝酸钠配合液加入到玻璃烧杯中，室温下搅拌加入硫化钠溶液，然后在电热板上升温至沸，保持 5 min 后停止加热，搅拌并加入三氯化铁溶液，此时有黄烟（由三氯化铁溶液中所含的少量酸使过量的亚硝酸钠分解所致）及水解产物析出，用试纸测定 pH 值仍为 7.5。硫化载体水解液用水浴冷却，经过滤、洗涤，滤液再按上述方法多次水解精制，直至除 Ir 以外的杂质都达到满意的去除程度为止。水解产物保存待处理。此法可使大部分 Pb，多量的 Pd、Au 及少量的 Pt 沉淀，少量 Rh 也一并沉淀，但对除 Ir 无效。

36.6.1.3 氨配合法

氨化法由 B · B 列别汀斯基等人提出，分为五氨化法和三氨化法。

五氨化法基于下列反应：$(NH_4)_3RhCl_6 + 5NH_4OH = [Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2 \downarrow + 3NH_4Cl + 5H_2O$。生成的二氯化五氨一氯配铑{$[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$}沉淀，滤出后用氯化钠溶液洗涤，然后溶于 NaOH 溶液中；铱因生成 $Ir(OH)_3$ 不溶解，仍留在残渣中。铑溶液用盐酸酸化并用硝酸处理，使铑转变成二硝基化五氨一氯配铑{$[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$}进入溶液。溶液经浓缩、赶硝，转变成铑的氯配合物。重复上述过程，直到制得纯二氯化五氨一氯配铑后过滤、干燥、煅烧，再用稀王水加热溶去其中可溶性杂质，在氢气流中还原，所得铑的纯度可达 99% ~ 99.9%。

三氨化法，是利用三亚硝基三氨配铑沉淀盐酸处理时能够转化为三氯三氨配铑沉淀的特性所建立的分离方法。过程为：铑氯配合物溶液用碱液中和，加入 50% $NaNO_2$ 溶液配合，滤去水解沉淀，滤液加入氯化铵使铑转化为 $Na(NH_4)_2[Rh(NO_2)_6]$ 沉淀。得到的铑盐用 10 倍的 4% NaOH 溶液溶解，加热至 70 ~ 75℃，加入氨水和氯化铵生成三亚硝基三氨配铑沉淀，主要反应为：$Na(NH_4)_2[Rh(NO_2)_6] + 2NaOH = Na_3Rh(NO_2)_6 + 2NH_4OH$，$NH_4Cl + NaOH = NH_4OH + NaCl$，$Na_3Rh(NO_2)_6 + 3NH_4OH = [Rh(NH_3)_3(NO_2)_3] \downarrow + 3H_2O + 3NaNO_2$。滤出沉淀，用 5% NH_4Cl 溶液洗涤，转入带夹套的搪玻璃蒸发锅中，加入 3 倍量的 4 mol/L HCl，在 90 ~ 95℃下处理 4 ~ 6 h，使三亚硝基三氨配铑转变为鲜黄色的三氯三氨配铑，反应为：

$$2[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3] + 6HCl = 2[Rh(NH_3)_3Cl_3] \downarrow + 3H_2O + 3NO_2 \uparrow + 3NO \uparrow$$

冷却后过滤、洗涤、干燥、煅烧，煅烧后的铑用稀王水处理，以除去可溶性杂质，然后用氢还原为铑粉。同样，氨化法提纯铑不仅过程冗长、回收率不高，而且因为其中的铱很难有效除去，使铑的纯度很难达到 99.9% 以上。

36.6.1.4 亚硫酸铵法

以上的精制方法基本上都不能够有效地除去铱。因此，当因为 Ir 的含量达不到铑纯度要求时，则需要增加亚硫酸铵沉淀 Rh 的工序以分离 Ir，Rh 的沉淀反应为：

$$Na_3RhCl_6 + 3(NH_4)_2SO_3 \xlongequal{} (NH_4)_3[Rh(SO_3)_3]\downarrow + 3NaCl + 3NH_4Cl$$

Ir 和其他铂族金属都因为不会生成和 Rh 类似的沉淀而可以实现分离。此法在除去 Ir 的同时，还能有效地除去 Pd 和 Pt。

如果提纯操作是紧接着亚硝酸钠配合工序，则应将铑的亚硝酸钠配合溶液加热浓缩，破坏亚硝酸钠配合物（加入 HCl 及 NaCl）直至无黄烟冒出，此操作需反复 2～3 次。近干的氯铑酸钠用离子水溶解，配制为 Rh 质量浓度约 50 g/L 的溶液，然后按理论量约 3 倍加入固体亚硫酸铵或 25% 的亚硫酸铵溶液，加热至沸数分钟，析出乳白色的 $(NH_4)_3[Rh(SO_3)_3]$ 盐，溶液 pH≈6.4，抽滤分离沉淀并用离子水洗数次。洗净的沉淀物与滤纸一同转入烧杯，经 HCl 溶解、抽滤，滤纸用 HCl 酸化水洗涤；洗液与滤液合并，加入亚硫酸铵，加热煮沸数分钟又析出 $(NH_4)_3[Rh(SO_3)_3]$ 盐，剩余溶液又进行第三次沉淀精制。应根据原料成分及产品要求确定精制次数，一般 2～3 次后可以符合 FRh－3（Rh99.9%）及 FRh－2（Rh99.95%）对 Ir 含量的相应要求。此法直收率较低。

36.6.1.5 加压氢还原

高压釜中，65℃下用纯氢（先以 0.5 MPa 氢清洗）在 0.2 MPa 氢压下还原 2.5 h，可得 99.9% 的铑粉。

36.6.1.6 萃取

由于化学沉淀法提纯铑不仅过程冗长、繁杂，而且直收率很低，因此常采用萃取法提纯铑，其原则工艺流程见图 36-6。

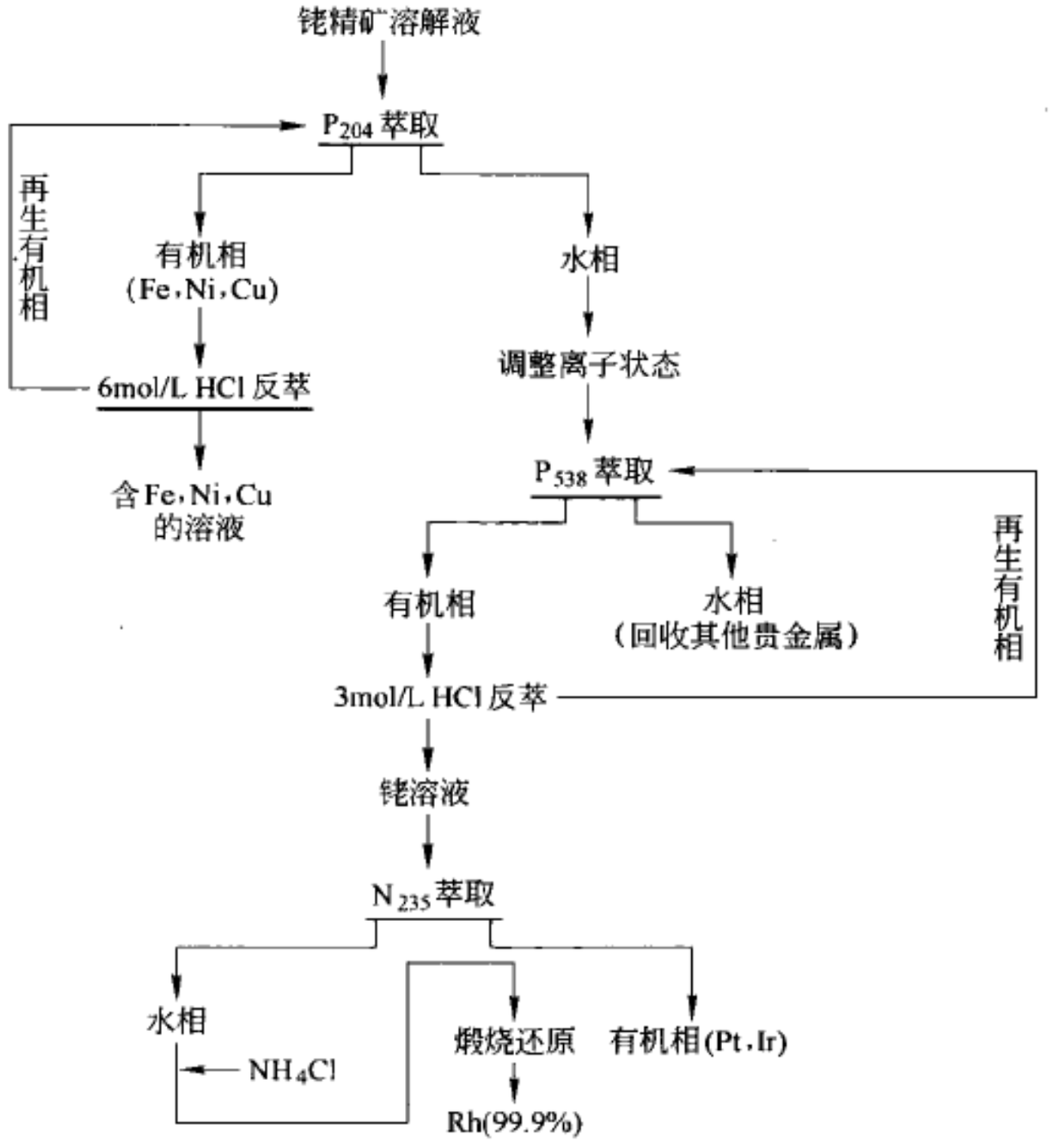


图 36-6 萃取提纯铑原则工艺流程

此工艺的关键是，调整水相中金属离子的价态和组成的配离子电荷状态，选用不同的萃取剂以分离和提纯铑。

报道的工艺是采用通过长时间通入氯气并煮沸的方法，使铑及所有的贵金属杂质都转化为氯合或氯水合阴离子，然后用双烷基磷酸（P_{204}）－煤油溶液萃取除去 Fe^{3+}、Ni^{2+}、Cu^{2+} 等贱金属杂质，而贵金属的被萃率均低于 1%。除去贱金属后，使铑转变为 Rh^{3+} 水合阳离子，用单烷基磷酸（P_{538}）－煤油溶液萃取铑，即可以满意地与呈配阴离子存在的其他贵金属分离。此分离技术的关键是，保证铑完全转化为铑水合阳离子。如下列两种杂质含量的溶液，溶液Ⅰ金属含量为：Cu 0.230 g、Ni 0.161 g、Fe 0.297 g、Pt 0.585 g、Pd 0.585 g、Au 0.585 g、Rh 66.50 g、Ir 2.34 g；溶液Ⅱ金属含量为：Cu 4.09 g、Ni 0.486 g、Fe 3.97 g、Pt 32.90 g、Pd 12.60 g、Au 0.203 g、Rh 68.80 g、Ir 3.81 g。经处理后，产品纯度都达到 99.9%，铑直收率分别为 85.5% 和 82.3%，总回收率分别为 98.8% 和 99.5%。

铂、钯提纯过程中产出的含铑氢氧化物渣，转入溶液后用丁二酮肟－氯仿除去 Pd、Ni，用甲基异丁基甲酮萃取分离 Cu、Fe、Pb、As 等，用 N_{235} 萃取分离 Pt、Ir，用 TBP 萃取微量铱，水相还原得 99.95% 的纯铑粉，Rh 的直收率高于 82%。

36.6.2 铑粉的制备

因为铑粉溶解困难，一般都不轻易将铑还原为金属状态，只有经小样分析确认杂质含量合格后，才将溶液中的铑转化为金属。一般有两种方法可供采用：

（1）NH_4Cl 沉淀、热分解。纯氯铑酸溶液用 HNO_3 氧化后，加入 NH_4Cl（当对铑纯度要求高时，应使用经过重结晶精制的纯品）沉淀出 $(NH_4)_3RhCl_6$ 结晶，反应式为：

$$H_3RhCl_6 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2RhCl_6 \downarrow + 2NaCl$$

$(NH_4)_3RhCl_6$ 为紫红色沉淀，冷却至 50℃ 以下，并加入其为体积 1.5 倍以上的乙醇使沉淀完全，用布氏漏斗过滤。经干燥、煅烧、氢还原、稀王水洗涤后，再用离子水洗涤，烘干得铑粉。因为氯铑酸铵的溶解度比氯铂酸铵高得多，故直收率较低。

（2）甲酸还原。纯 H_3RhCl_6（或 Na_3RhCl_6）稀溶液，用 20% NaOH 调 pH = 7，使铑完全水解，然后按照 1 g Rh 加入 1.4 mL 甲酸的比例进行还原，反应式为：

$$2H_3RhCl_6 + 3HCOOH \longrightarrow 12HCl + 3CO_2 \uparrow + 2Rh \downarrow$$

还原操作必须很小心，还原剂要缓慢加入并不断搅拌。甲酸加完后，加入适量氨水继续保持微沸，控制反应最终 pH = 11 ~ 12，此时 Rh 完全被还原成铑黑，上清液清亮无色。静置、过滤，用稀 NH_4Cl 离子水溶液洗去 Na^+，再用无水乙醇洗 2 ~ 3 次，烘干后在 500℃ 下通氢还原可得合格产品。如果用户对产品没有特殊要求，一般认为用甲酸还原法比较方便。

铑的提纯比较困难，不但过程冗长、金属回收率不高，而且产品纯度也较难达到 99.9%。如果按照上述推荐的工艺认真操作，一般情况下应能制得 99.9% 的铑。如果针对原料的杂质成分合理组合上述工艺，适当增加反复次数，仔细操作，也可望获得纯度不低于 99.95% 的铑。

已有企业采用熔盐氯化溶解、萃取和离子交换工艺提纯铑，但对设备要求较高，一般是在规模较大且可持续生产或具有相应条件的情况下采用。

36.6.3 高纯铑的制取

制取 99.95% 以上纯度的铑比 Pt、Pd 困难得多，需要针对杂质的情况综合采用多种方

法，如化学沉淀、离子交换、溶剂萃取等，并通过方法的合理组合和细心操作才能达到。

（1）99.99%铑制备。金川公司冶炼厂以精炼过程中产出的富铑溶液为原料，采用以下工艺制取铑粉：富铑溶液—水解—HCl 溶解—TBP 萃取—阳离子交换—中温氯化—TBP 萃取—水解—氯仿萃取—NH_4Cl 沉淀—煅烧—氢还原—HCl 浸煮—HF 浸煮。该工艺生产稳定，可得 $w(Rh) \geqslant 99.99\%$ 的高纯铑粉。

工艺要点是：1）水解，控制 pH = 8 ~ 9，使铑水解沉淀、Pt^{4+} 留在溶液中而得以分离。TBP 萃取分离铱后的萃余液及洗水加热浓缩，加水稀释 8 ~ 10 倍，用碱调 pH = 8 ~ 9，静置，过滤得到水解渣；用 6 mol/L HCl 溶解，再次用 TBP 萃取分离铱，水解滤液则转入置换回收。2）TBP 萃取分离铱的关键在于，必须使 Ir^{3+} 充分氧化为 Ir^{4+}，当 Pt、Pd 含量低于或接近 Rh、Ir 含量时（铂含量高时严重干扰铱的萃取）用多级分步萃取，分离 Rh、Ir 的效果良好，铑在萃余液中富集率为 99% 左右；有机相中的铱可用硝酸、氢氧化钠、抗坏血酸、氢醌等反萃，铱在反萃液中富集率为 96% 左右。3）用阳离子交换除贱金属，如 Cu^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+} 等。4）中温氯化，可以烧掉树脂交换时带来的油脂，同时使铑、铱造液及使铱充分氧化，便于下一步用 TBP 萃取分离铱。5）用氯仿沉淀萃取。二乙基二硫代氨基甲酸钠[$(C_2H_5)_2NCS_2Na$(DDTC)]可与铜、铁、镍及 Pd^{2+}、Pt^{2+} 生成沉淀，因疏水性强可溶于氯仿（或四氯化碳）等有机试剂中而被分离。6）纯铑溶液在热态下加饱和氯化铵溶液，沉淀析出的 $(NH_4)_2RhCl_6$ 用无水乙醇洗涤，装入石英舟煅烧、氢还原；然后用 HCl 浸煮 4 h（反复 2 ~ 3 次）、水洗至 pH = 7，用 HF 浸煮 5 h（反复 2 ~ 3 次），水洗至 pH = 7，烘干即得 99.99% 的铑粉。

专利技术提供了一个比较简便而且能够处理各种粗铑物料的工艺流程（见图 36-7），其

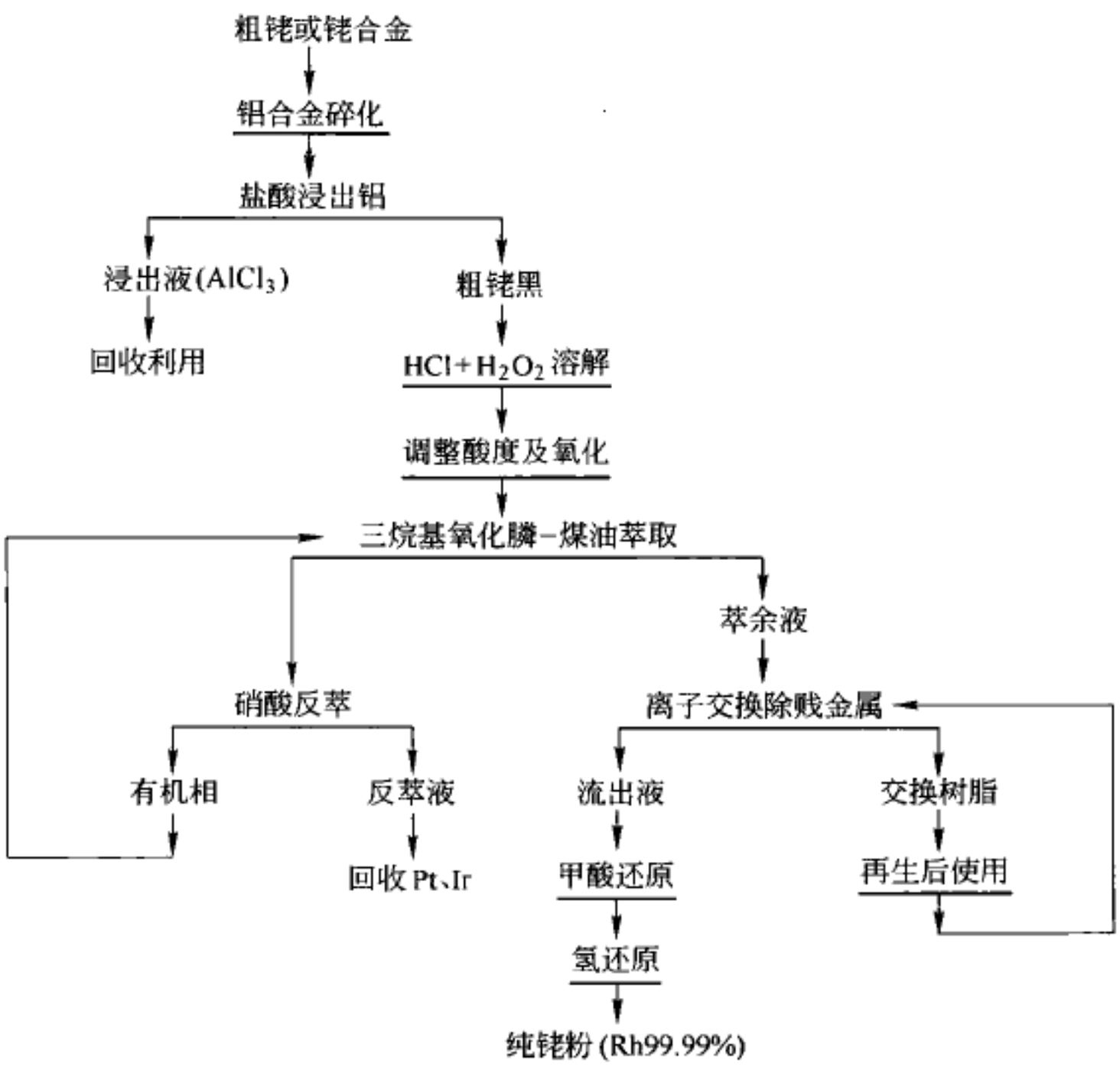


图 36-7 铑提纯工艺原则流程

要点是:按 $m_{贵金属}:m_{Al}=1:(4.5\sim5.5)$ 的比例配料,放入石墨坩埚,升温至 1000 ~ 1200℃ 保温 4 h;铝合金块用 HCl 在保持 pH < 1 的条件下浸出铝,反应可自热进行;铝碎化所得的粗铑黑,按 $m_{Rh}:m_{HCl}=1:(10\sim12)$ 加入盐酸,再按 $m_{Rh}:m_{H_2O_2}=1:(3\sim3.5)$ 加入过氧化氢,反应自身放热至近 100℃,维持 2.5 ~ 3.5 h 即可完全溶解。所得粗铑溶液用盐酸调至浓度为 3 ~ 5 mol/L,经 H_2O_2 氧化、三烷基氧化膦(30%) - 煤油溶液萃取除去 Pt 及 Ir,有机相与水相之比为(0.5 ~ 1):1,连续萃取 5 ~ 7 级。用硝酸反萃负载有机相,用于回收 Pt、Ir。萃余液离子交换除去贱金属,经甲酸还原、氢还原得纯铑粉,纯度为 99.99%,直收率为 90% ~ 95%。此法与已有的氯化法、硫酸氢钠熔融法、碱熔法相比,大大缩短了生产周期,提高了铑直收率,并显著改善了操作及环境条件。

(2) 铑基体制备。光谱分析用铑基体的制备工艺为:铑粉(99.95%)—两次氯化溶解—TBP - TRPO 萃取—沉淀分离贱金属—离子交换—NH_4Cl 沉淀—烘干,制得的 $(NH_4)_2RhCl_6$(≥99.999%)。其技术要点为:1) 两次氯化溶解。将铑粉放入石英管内,加热通氯气氯化使 Rh 生成 $RhCl_3$,由于没有像通常氯化那样用大量 NaCl 包裹,氯化率较高,目的是使铱充分氧化为 +4 价。氯化所得的 $RhCl_3$ 按比例加入 NaCl,在 650 ~ 700℃ 下第二次氯化,生成可溶性氯铑酸钠,氯化产物溶解、过滤,滤渣返回氯化处理。2) TBP - TRPO 萃取。用 TBP - 20% TRPO 萃取铑溶液中的贵金属杂质。条件为:萃取液含 Rh 30 ~ 40 g/L,相比为 1:2,混相 10 min,萃取级数视杂质含量而定。萃取分离后的主体铑溶液,除 Ag 外的贵金属杂质经光谱分析都达到了无线的水平。3) 沉淀及离子交换分离贱金属。用几种有机单体合成的自配沉淀剂分离铑溶液中的贱金属,然后再用阳离子交换树脂分离(特别是 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Na^{+} 等),交换液取样分析,除 Mg、Al 等不稳定外其他成分皆小于分析下限。4) 氯铑酸铵制备。离子交换液浓缩后加入氯化铵,沉出氯铑酸铵,取样煅烧、氢还原,光谱定量分析合格。此氯铑酸铵即可作为光谱分析用基体。

制备铑基体同制备铂基体一样,必须满足高纯金属生产所需要的环境、设备、器皿、试剂等一系列条件,应由熟练技术人员精心操作。实践说明,光谱分析用铑基体的制备比铂、钯基体的难度更大,成品率、直收率更低;但中间产品种类多、数量大、难处理,需要仔细分类、妥当保存、分批认真回收。

36.7 铱的提纯

溶解粗金属铱在生产中一般采用碱熔法,即与熔剂(过氧化钠和氢氧化钠)共熔,$m_{Na_2O_2}:m_{NaOH}=1:4$,熔剂总量为铱的 3 倍。金属铱粉(致密状金属铱需先经过预处理得到粉状铱)与熔剂混合后装入刚玉坩埚,800℃ 左右(也有的用 600 ~ 750℃)下熔融 1 ~ 2 h,冷却后熔块用水溶解,这时锇、钌大部分进入浸出液,而铱仅有少量溶解,绝大部分以 Ir_2O_3 状态留在滤渣中。滤渣用次氯酸钠处理,使渣中的钌全部溶解而与不溶渣分离。过滤后,含铱滤渣用盐酸加热溶解,不溶物再用碱熔 - 酸溶处理,直至铱全部进入溶液。若含有铑,也可一并溶解。

36.7.1 提纯铱的常用方法

一般采用硫化法和亚硝酸钠配合法来提纯铱。溶剂萃取法的研究已有所进展,有的已进入实用阶段。

36.7.1.1 硫化法

氯铱配合物溶液(铱质量浓度控制在60~80 g/L范围内)加热、通入氯气(或加入浓硝酸)使铱氧化成Ir^{4+},加NH_4Cl生成$(NH_4)_2IrCl_6$沉淀,冷却后过滤,用10%~14%NH_4Cl溶液洗涤。得到的氯铱酸铵沉淀纯净时应为黑色结晶,若含有Pt、Rh、Ru等杂质,则略显褐色或带红色。氯铱酸铵沉淀转入搪玻璃的蒸发锅中,加入纯水浆化(加入的纯水量以使铱的质量浓度达80 g/L左右为宜),加热至80℃,pH=1.0~1.5,缓慢加入适量水合肼(1 g Ir加1 mL,若过量将使部分铱还原为金属)并不断搅拌,使Ir^{4+}还原为Ir^{3+},并以$(NH_4)_2IrCl_5$状态溶解,煮沸约1 h后冷却,滤去不溶物。若按此过程反复沉淀,可除去大部分杂质,得到较纯的$(NH_4)_2IrCl_6$黑色沉淀,但Pt、Ru较难除去。将Ir^{4+}还原为Ir^{3+},还可用SO_2作还原剂,此时有部分铱生成$(NH_4)_2Ir(SO_3)_3$乳白色沉淀;也可用4倍量的葡萄糖在70~80℃还原Ir^{4+},但两者的效果都不如水合肼还原好。用氨水沉淀铱时,需有过量NH_4Cl存在,否则将生成$Ir(OH)_3$沉淀,还需要再用硝酸或稀王水溶解。

用硫化铵除去铱溶液中的杂质是基于金属离子硫化的难易程度,根据热力学分析,铂族金属氯配离子硫化时难度顺序为:$Os^{4+} < Pd^{4+}$、$Pt^{4+} < Ir^{4+}$,这与实践证明的金属硫化难易程度顺序相符,即难度按下列顺序增加:贱金属 < Ag < Au < Os < Ru < Pd < Pt < Rh < Ir。由于铱比绝大部分的杂质金属都难以硫化,从而可与它们分离。其中,贱金属杂质最容易除去,室温即可以硫化。贵金属杂质多时,应在80℃下硫化。杂质生成硫化物沉淀时,也有一小部分铱可能进入硫化物沉淀。过滤后,沉淀送去回收,滤液即为纯+3价铱盐溶液。

实际操作为:将粗$(NH_4)_2IrCl_6$悬浮于去离子水中,以HCl调pH=1.5~2,室温下按1 g金属杂质加1 g计量缓慢加入硫化铵(16%$(NH_4)_2S$的溶液每毫升可除杂质0.2 g,使用时以去离子水配成1%~5%的溶液为宜),边加边搅拌,最终pH值保持在2.5左右,静置24 h,滤去硫化物沉淀,留存以回收其中的贵金属。若杂质多,滤液可进行二次硫化,条件基本同前,但加入硫化铵后需加热煮沸0.5 h以进一步除去杂质(特别是贵金属杂质),冷却后过滤,沉淀与一次硫化渣合并处理。

硫化后的铱溶液再次加热,通氯氧化(或缓慢加入H_2O_2,按1 kg Ir加入200 mL计量;也可按1 kg Ir加入1 mL的比例加入浓HNO_3),加氯化铵沉淀出$(NH_4)_2IrCl_6$。如果氯铱酸铵的纯度达不到要求,可重复上述作业。经2~3次硫化精制后,纯氯铱酸铵沉淀用王水和质量分数为10%的NH_4Cl溶液(1 kg沉淀约耗用30~40 mL王水、1.5 L NH_4Cl溶液),在60~70℃下搅拌处理3 h,再用12% NH_4Cl溶液洗涤2次,经检验无铁离子后烘干。纯氯铱酸铵装入石英舟,移入石英管中加热,在200℃、500℃、600℃下各恒温2 h,煅烧生成Ir_2O_3、IrO_2的黑色混合物。600℃时先通氮气赶尽空气,再通入氢气,升温至900℃还原2 h,然后降温至500℃改通氮气,温度低于150℃时出炉,得到的灰色海绵铱纯度不低于99.95%。通常,铱纯度越高,直收率越低。

36.7.1.2 亚硝酸钠配合法

亚硝酸钠配合法提纯铱的原则流程见图36-8。$NaNO_2$与H_3IrCl_6配合生成$Na_3Ir(NO_2)_6$,溶液变成浅黄色,冷却后滤去配合过程中析出的沉淀,滤液加入浓盐酸煮沸以破坏亚硝酸盐,得到的Na_3IrCl_6溶液浓缩至含铱60~80 g/L,通氯氧化并加入氯化铵,冷却、过滤得到纯氯铱酸铵沉淀。如果一次提纯未达到要求,可反复操作。纯氯铱酸铵经煅烧、还原,得99.9%的纯铱粉。

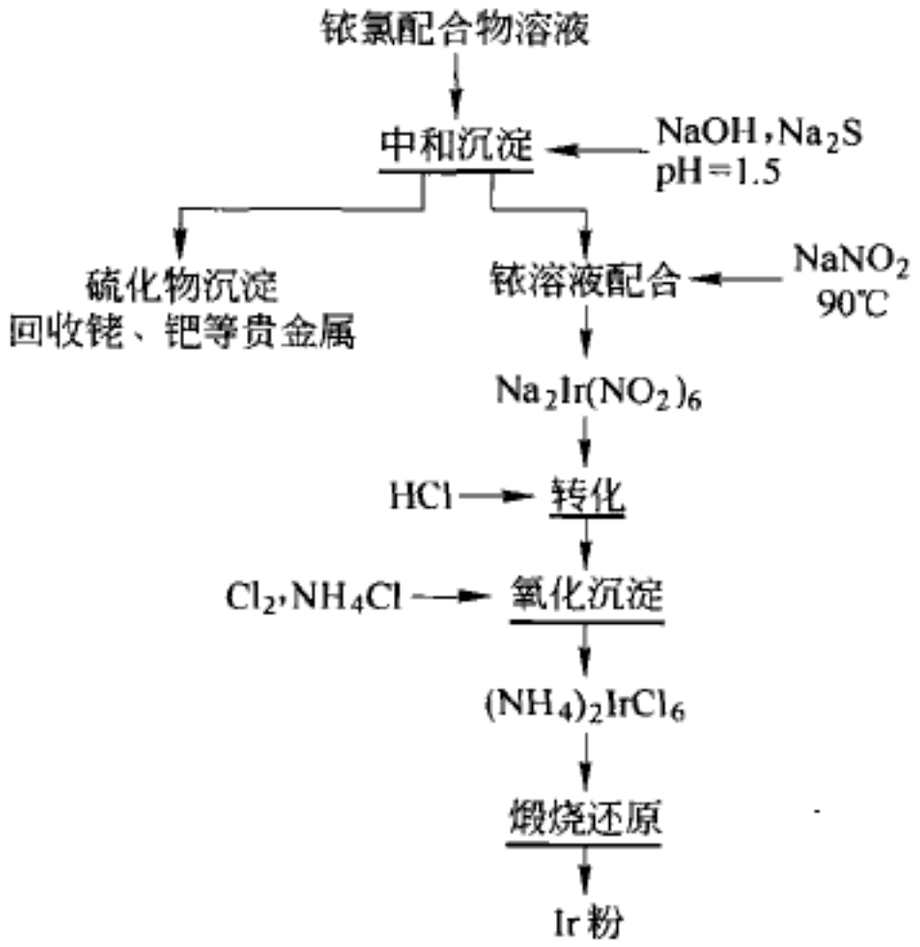


图 36-8 亚硝酸钠配合提纯铱的原则工艺流程

36.7.1.3 溶剂萃取

上述的传统铱提纯方法，经多次作业虽可获得 99.9% 的纯铱产品，但回收率低、过程冗长。溶剂萃取法的扩大试验表明，其不仅可获得 99.95% ~99.99% 的纯铱产品，且铱的直收率达 93% ~96%，总回收率达 99%。萃取法提纯铱的原则工艺流程见图 36-9。该流程的技术关键和提纯铑相同，主要在于调整铑、铱配离子的电性。

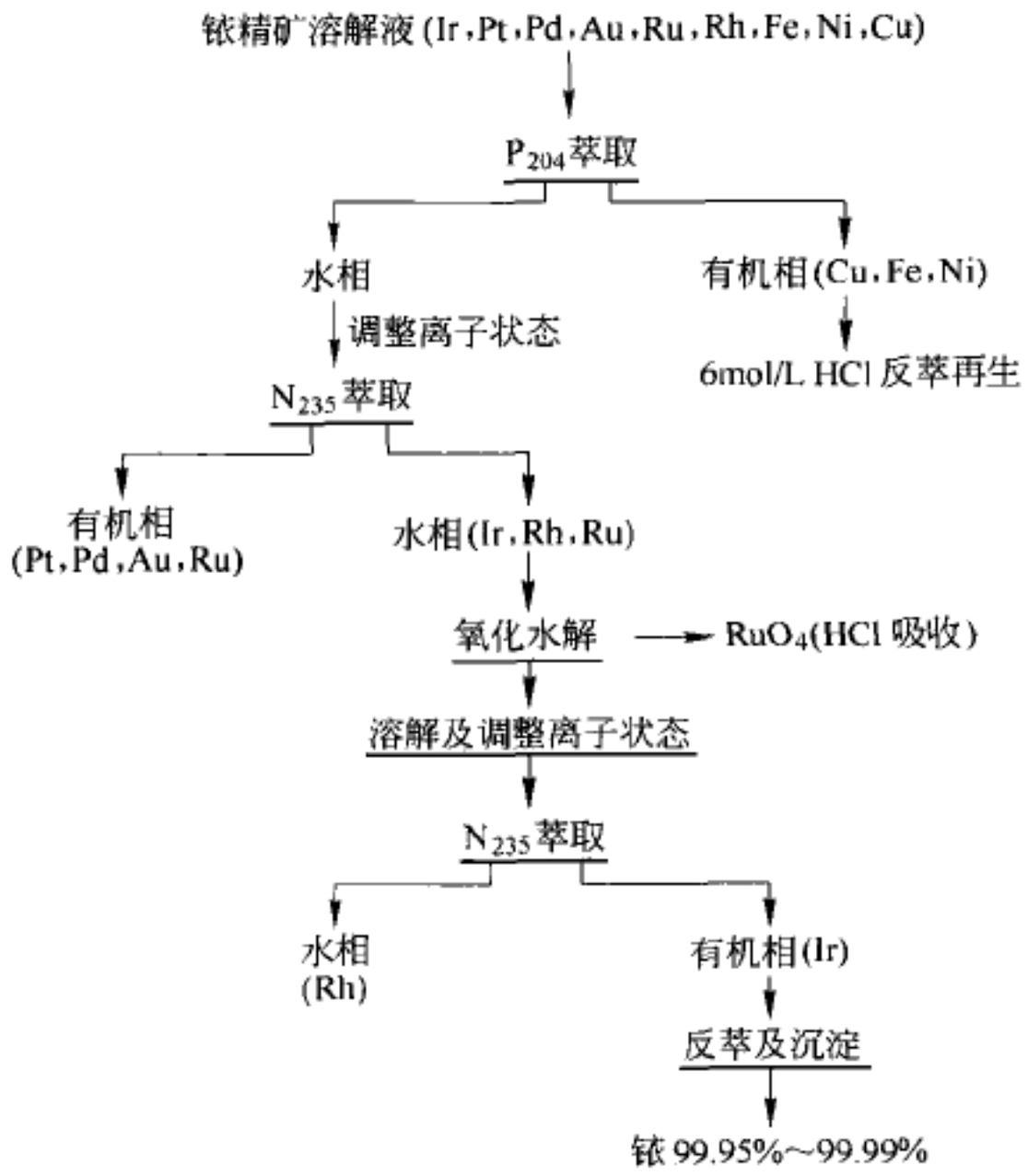


图 36-9 萃取法提纯铱的工艺原则流程

36.7.1.4　加压氢还原

加压氢还原法提纯铱已获得专利。氢还原铂族金属的顺序为：Pd > Rh > Pt；而对于 Ir，在 50℃和 981 kPa 氢压下，经过 2d 也仅能将 Ir^{4+} 还原成 Ir^{3+}。故可用加压氢的方法使铱溶液中的贵、贱金属离子还原为金属态，并使铱留在溶液中，达到相互分离的目的；然后，增加氢压和温度使铱离子进一步还原为金属。

如处理铂铱合金废料得到的铱溶液含 Ir 11.648 g/L、Pt 0.919 g/L，HCl 酸度为 0.1 mol/L，用容积 2 L 的高压釜在 40℃、氢压 196 kPa 条件下还原 3 h，过滤。滤液中 Pt 含量降为 0.001 g/L，通过阳离子交换树脂柱的流出液转入高压釜，在 120℃、氢压 1470 kPa 条件下还原 2 h，滤出铱粉，直收率为 99.3%，纯度达 99.9%。

36.7.2　高纯铱制备

（1）99.99%铱生产。金川公司冶炼厂以铜镍合金处理工艺中的铑、铱置换渣为原料，其中含有的贱金属及少量 Au、Pt、Pd 先经过处理，除去大量杂质后再分离铑、铱。用所得的富铱溶液再提纯，得纯度不低于 99.99% 的铱粉，其工艺流程见图 36-10。工艺流程分为 3 部分，即除杂质、富集，分离铑、铱，铱提纯。

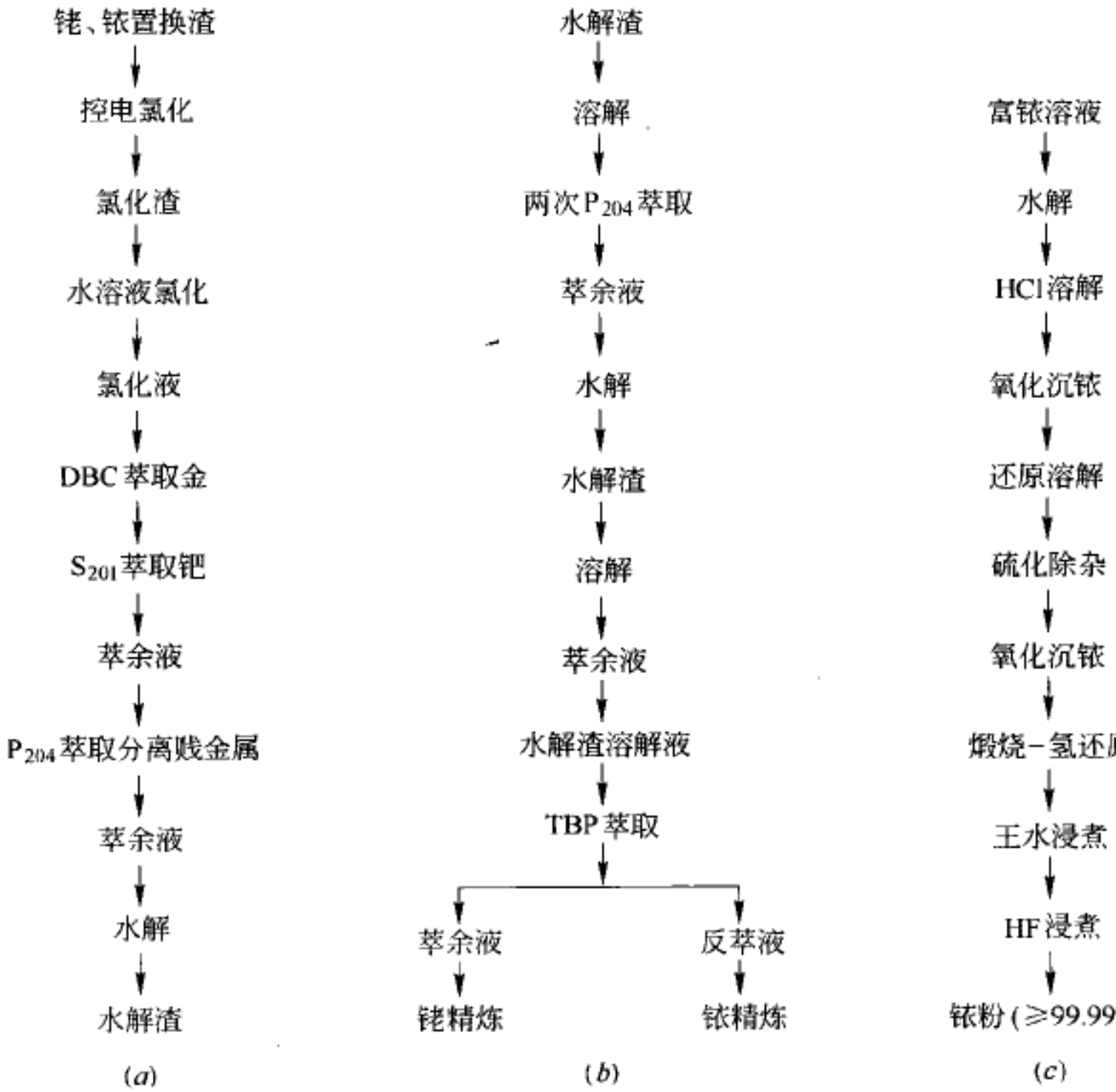


图 36-10　金川公司的铱提纯工艺流程

（a）除杂质、富集；（b）分离铑、铱；（c）铱提纯

铱提纯以反萃所得的富铱溶液为原料，赶酸、浓缩、加水稀释后，加碱调 pH = 13，升温至 75℃，通 Cl_2 至 pH = 8 ~ 9，反复一次。水解沉淀渣用 6 mol/L HCl 溶解，赶酸后调整 HCl 酸

度为 1 ~ 3 mol/L,过滤得水解渣溶解液,送去回收。滤液先后加 H_2O_2、HNO_3 氧化,至溶液不发生剧烈反应时再加饱和 NH_4Cl 沉淀铱,过滤得 $(NH_4)_2IrCl_6$ 晶体,加水浆化,加热至 75℃ 并以 HCl 调整 pH = 1.5,缓慢滴加水合肼至反应完全,过滤得铱溶液;铱溶液升温至 80℃,加 $(NH_4)_2S$ 溶液后陈化、过滤。调整溶液 HCl 酸度为 1 ~ 3 mol/L,再次氧化沉淀,过滤得纯 $(NH_4)_2IrCl_6$ 晶体,放入石英舟煅烧 - 氢还原。铱粉用王水煮沸 5 h,反复 2 ~ 3 次,水洗至 pH = 7;再用 HF 煮沸 5 h,反复 2 ~ 3 次,水洗至 pH = 7,烘干即得 99.99% 的铱粉。

(2) 铱基体制备。光谱分析用铱基体一般以 99.9% 铱溶液为原料,经过两次热态硫化—两次常温硫化—阳离子交换—氧化—NH_4Cl 沉淀—反复洗涤—烘干的工艺,制得 $w((NH_4)_2IrCl_6) \geqslant 99.999\%$ 的铱基体。

36.8 结语

总之,铂族金属的提纯是一个繁琐、冗长且比较困难的工作。实践说明,一般都能将其提纯到 99.9% ~ 99.95%。但制备不低于 99.995% 的高纯产品则很困难,特别是光谱分析用基体,往往是因为个别元素而需反复操作,因此通常是在必备的条件下小批量制备。

本章介绍的提纯工艺除少数具有特效外,多数都有相当的局限性,往往一次提纯效果并不理想,需要多次仔细地反复操作。生产实践说明,只有针对提纯对象的杂质成分、组合关系、存在状态,结合现场条件选择适用工艺,合理组合操作流程和技术条件,精心操作,才有可能收到较好的提纯效果,即产品纯度稳定符合要求、直收率较高、周期较短、成本不高。要从根本上提高提纯技术水平,还需要提纯技术的创新和改进。

参 考 文 献

[1] 王永录. 国外铂族金属生产概况[J]. 贵金属冶金,1974(1):1 ~ 20.

[2] 刘时杰. 国外铂族金属资源及提取冶金的现状[J]. 贵金属,1983,4(4):45 ~ 59.

[3] 谭庆麟,阙振寰. 铂族金属性质冶金材料应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1990.

[4] 黎鼎鑫,王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 修订版. 长沙:中南大学出版社,2003.

[5] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京:冶金工业出版社,2001.

[6] O. E. 兹发京采夫. 金银及铂族金属精炼[M]. 徐广生,林春梅,译. 北京:冶金工业出版社,1982.

[7] 《贵金属材料加工手册》编写组. 贵金属材料加工手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1978.

[8] 杨英慧摘译. 铂族金属述评[J]. 现代材料动态,2005(10):5 ~ 7.

[9] 黎鼎鑫. 贵金属材料学[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1991.

[10] 何纯孝,马光辰,王文娜,等. 贵金属合金相图[M]. 北京:冶金工业出版社,1983.

[11] 何纯孝,周月华,王文娜. 贵金属合金相图第一补编(1976—1985)[M]. 北京:冶金工业出版社,1993.

[12] 陈景. 铂族金属化学冶金理论与实践[M]. 昆明:云南科技出版社,1995.

[13] 余继燮. 贵金属冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社,1985.

[14] 卢宜源,宾万达. 贵金属冶金学[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1994.

[15] 兰新华译. 世界铂族金属冶炼厂调查[J]. 中国贵金属,2005(5):40 ~ 48//世界有色金属冶炼厂. 金属杂志(JOM).

[16] 周全法. 贵金属深加工及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.

[17] 陈景,张永俐,李关芳. 贵金属——周期表中一族璀璨的元素[M]. 北京:清华大学出版社,2002.

[18] 余建民. 贵金属萃取化学[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

[19] 王永录,刘正华. 金、银及铂族金属再生回收[M]. 长沙:中南大学出版社,2005.
[20] 杨天足,谢兆凤,楚广,等. 贵金属冶金及产品深加工[M]. 长沙:中南大学出版社,2005.
[21] 《稀有金属手册》编委会. 贵金属 [M]// 稀有金属手册. 北京:冶金工业出版社,1995:985~1112.
[22] 《选矿手册》编委会. 铂族金属元素选矿[M]// 选矿手册. 北京:冶金工业出版社,1990:335~377.
[23] 《中国冶金百科全书》编委会. 有色金属冶金卷[M]// 中国冶金百科全书. 北京:冶金工业出版社,1991.
[24] 王永录,何纯孝. 贵金属[M]//中国有色金属工业总公司. 有色金属进展:下篇第30分册. 长沙:中南工业大学出版社,1984.
[25] 朱观岳,王永录. 贵金属[M]//中国有色金属工业总公司. 有色金属进展:第五卷第九册. 长沙:中南工业大学出版社,1995.
[26] 王永录,张永俐,宁远涛. 贵金属[M]// 中国有色金属工业总公司. 有色金属进展:第五卷第九册. 长沙:中南工业大学出版社,2007.
[27] 何纯孝. 贵金属合金相图及化合物结构参数[M]. 北京:冶金工业出版社,2007.
[28] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
[29] 陈景. 铂族金属冶金化学[M]. 北京:科学出版社,2008.
[30] 彭容秋. 镍冶金[M]. 长沙:中南大学出版社,2005.
[31] 陈景. 火法冶金中贱金属及锍捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学,2007,9(5):11~16.
[32] 赵俊学,张丹力,马杰,等. 冶金原理[M]. 西安:西北工业大学出版社,2002.
[33] 刘时杰. 南非的铂[J]. 金川科技,1989(专刊). 1~92.
[34] 兰兴华. 南非铂族金属精矿的熔炼试验[J]. 世界有色金属,2005(6):46~49.
[35] 杜万民. 金川镍闪速炉建成投产[J]. 甘肃有色金属,1994(1):5,17~22.
[36] 张振民,陆志方. 金川镍闪速炉的技术发展[J]. 有色金属(冶炼部分),2003(1):6~8.
[37] 昆明贵金属研究所. 某低品位铂矿的开发及综合利用研究[J]. 金属学报,1975,11(1):17~24.
[38] 张述宗. 钙镁磷肥高炉富集铂族金属的实践[J]. 云南冶金:县乡矿业版,1992(1):19~22.
[39] C. M. Mclnnes. 用氰化法从 Coronation 山矿石中提取铂、钯和金[J]. 方戚开,译. 湿法冶金,1995(2):35~46.
[40] 黄昆,陈景. 加压湿法冶金处理含铂族金属铜镍硫化矿的应用及研究进展[J]. 稀有金属,2003,27(6):752~757.
[41] 黎凌云,周军,陈彦国. 蛇纹石中钯的浸取与富集[J]. 湖南农业大学学报,1999,25(3):254~256.
[42] 马宠,寇建军. 含铂钯铜镍精矿湿法冶金处理新工艺[J]. 矿产综合利用,1999(5):47~48.
[43] 吴萍. 铂钯精矿湿法预处理试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2002(3):35.
[44] 吴萍,马宠,李华伦. 某新类型铂钯矿湿法冶金新工艺试验研究[J]. 矿产综合利用,2002(3):10~13.
[45] 陈景,黄昆,陈奕然,等. 加压氰化处理铂钯硫化浮选精矿全湿法新工艺[J]. 中国有色金属学报,2004,14(专辑1):41~46.
[46] 陈景,黄昆,陈奕然,等. 加压氰化全湿法处理低品位铂钯浮选精矿工艺研究[J]. 稀有金属,2006,30(3):369~374.
[47] 陈景,黄昆,陈奕然. 铂族金属硫化矿或其浮选精矿提取铂族金属及铜镍钴:中国,02122502.8[P]. 2003-15-04.
[48] В. И. Смирнов. 铜镍冶金学(下册)[M]. 黄培云,译. 北京:高等教育出版社,1954.
[49] 刘思林,刘时杰. 羰基精炼镍和贵金属的富集与提取[J]. 贵金属,1998,19(3):20~25.
[50] 王晓民,陈真华. 羰基镍高压合成过程中铂族金属行为的研究[J]. 金川科技,2002(1):27~29.
[51] 黄振华,陈廷扬,詹惠芳. 阜康冶炼厂高冰镍精炼工艺的研究与生产实践[J]. 新疆有色金属,1997

(3):25 ~ 32.
[52] 张国柱. 阜康冶炼厂投产后的技术改造[J]. 有色冶炼,1998(1):1 ~ 5.
[53] 昆明贵金属研究所,886 厂二冶. 从磨浮 Cu - Ni 合金直接富集贵金属的研究[J]. 贵金属冶金,1974(3 - 4):1 ~ 16.
[54] 中南矿冶学院. 氯化冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,1978.
[55] 熊宗国,刘时杰,蔡旭琪,等. 控制电位选择性氯化富集贵金属的研究[J]. 贵金属,1978(3):1 ~ 11.
[56] Stensholt E O. 等. 鹰桥镍精炼厂近期的改进[J]. 明贯中,译. 有色冶炼,1991(1):8 ~ 14.
[57] 张国柱. 阜康冶炼厂加压酸浸系统设计投产总结[J]. 有色冶炼,1996(1):23 ~ 26.
[58] 陈廷扬. 阜康冶炼厂镍钴提取工艺及生产实践[J]. 有色冶炼,1999,28(4):1 ~ 8.
[59] 某矿有色金属公司,有色金属研究院,贵金属研究所. 从硫化镍电解阳极泥中提取铂、钯、金[J]. 贵金属,1977(1):4 ~ 28.
[60] 刘时杰,冯志杰,张关录. 自变介质性质氧压浸出富集贵金属的研究[C]//中国有色金属学会第一次学术会议优秀论文集. 北京:中国有色金属协会,1986:105 ~ 113.
[61] 谭庆麟,王永录. 某含铜钴土矿两段硫酸化焙烧过程的研究[C]//全国第一届(1962 年)冶金过程物理化学学术报告会论文集. 上海:上海科技出版社,1956:3 ~ 11.
[62] 谭庆麟,王永录. 某含铜钴土矿两段硫酸化焙烧过程[J]. 金属学报,1964,7(2):136 ~ 143.
[63] 马斯列尼茨基(Масленицкий И Н)И Н 等. 贵金属冶金学[M]. 田玉芝,迟文礼,崔秉懿,译. 北京:原子能出版社,1992.
[64] 金川有色金属公司,北京有色冶金设计院,昆明贵金属研究所. 高锍磨浮合金直接处理提取贵金属工艺实验报告[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1978.
[65] 刘时杰. 铂族金属在镍铜电解过程中行为的探讨[C]//贵金属研究所学术年会(1979 年度)论文集. 昆明:昆明贵金属研究所,1979:27 ~ 42.
[66] 邱定蕃. 矿浆电解[M]. 北京:冶金工业出版社,1999.
[67] 黄忠淼,王含渊,江培海,等. 矿浆电解法处理铜镍高冰镍[J]. 矿冶,1999,8(2):39 ~ 43.
[68] 廖秋玲. 铜在贵金属回收中的作用[J]. 中国物资再生,1999(9):9 ~ 11.
[69] 李家明. 水合联胺在贵金属回收中的应用[J]. 中国物资再生,1997(8):18 ~ 19.
[70] 张健,徐颖,张骥. 新型高强还原剂在铂族金属提取上的应用[J]. 稀有金属材料与工程,1990(4):78 ~ 80.
[71] 刘峙嵘,郭锦勇,李庸华. P_{951} 树脂吸附和解吸铂的行为[J]. 湿法冶金,1997(2):39 ~ 42.
[72] 钱东强,刘时杰,冯学良,等. 从热滤渣中富集提取贵金属[J]. 贵金属,1996,17(3):25 ~ 27.
[73] 张关禄,刘时杰,钱东强. 铜镍合金氯化渣富集贵金属[J]. 贵金属,2000,21(3):18 ~ 23.
[74] 昆明贵金属研究所. 纯铑光谱基体制备[J]. 贵金属,1978(1):22 ~ 27.
[75] 金川有色金属公司,昆明贵金属研究所,北京有色冶金设计院. 金川现行选冶过程贵金属走向考查报告[R]. 金昌:金川有色金属公司,1977.
[76] 毛欢庆,王凤花,施海蒂,等. 从电解阳极泥中提取贵金属的工艺研究[J]. 贵金属,1982,3(1):27 ~ 29.
[77] 刘时杰. 金川控电氯化渣加压富集贵金属[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1987.
[78] 李华昌,周春山,符斌. 铂族金属离子交换与吸附分离新进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2001(3):32 ~ 35,43.
[79] 熊大伟. 用于光谱分析的铑基体之制备[J]. 贵金属,1988,9(3):26 ~ 29.
[80] 中国科学院贵金属研究所编译. 铂族金属的产出状态[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1966.
[81] 徐泽济,谭昌蓉. 铱铑合金废料再生处理工艺试验[J]. 贵金属,1981,2(1):18 ~ 21.

[82] 王镜明. 贵金属的碎化溶解方法:中国,CN1048238[P]. 1991-01-02.
[83] 钱东强,余建民,刘时杰,等. 贵金属的存在状态与溶解技术[J]. 贵金属,1997,18(1):40~43.
[84] 白中育,顾宝龙,金美荣. 粗铑及含铑量高的合金废料的溶解与提纯:中国,CN1031567[P]. 1987-08-13.
[85] Hill et al. Recovery of platinum group metals from scrap and residues:United States, 4.451.290[P]. 1984-05-29.
[86] 钱东强,刘时杰. 低品位及难处理贵金属物料的富集活化溶解方法:中国,CN1136595[P]. 1996-11-27.
[87] 张方宇,萨本加. 铂铑废料的萃取分离工艺[J]. 有色金属:冶炼部分,1990(6):34~35.
[88] 王永录,郑雪君,向德春. 铱铑40的中温氯化溶解和粗分[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1979.
[89] 董学锋,韦贵运,张文明. 熔盐氯化在提取铂族金属上的应用[J]. 贵金属,1984,5(2):22~23.
[90] 吴瑞林. 电化溶解法在贵金属分析中的应用[J]. 贵金属,1986,7(1):50~57.
[91] 张健. 铂铑合金电化学溶解工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程,1997,26(4):45~48.
[92] 黄明珍. 电化溶解法分离和提纯金铂合金[J]. 金属再生,1990(1):26~28.
[93] 张健,徐颖. 新型高强还原剂在铂族金属提取上的应用[J]. 稀有金属材料与工程,1990(4):78~80.
[94] 蔡树型,黄超. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1984.
[95] 陈景,崔宁,张永柱. 铑铱分离方法与原理[J]. 贵金属,1994,15(4):1~6.
[96] 何焕华. 我国铂族金属生产的回顾与展望[J]. 贵金属,1997(增刊):17~25.
[97] 熊宗国. 锇铱矿资源状况及处理工艺[J]. 贵金属,1994,15(3):59~64.
[98] 张凯,向运荣. 锇铱矿的分解及锇的分离提取[J]. 长春地质学院学报,1996,26(4):474.
[99] 徐光宪,王文清,吴瑾光. 萃取化学原理[M]. 上海:上海科学技术出版社,1984.
[100] 北京大学,金川有色金属公司. 用溶剂萃取法从金川铑精矿溶液中分离和提纯铑的扩大试验报告[R]. 北京:北京大学,1985.
[101] 水承静,杨天足,宾万达. 金的溶剂萃取进展综述[J]. 黄金,1998,19(3):35~38.
[102] 刘谟禧,钟祥. 贵金属萃取工艺的研究(一)[R]. 长沙:长沙矿冶研究院,1982.
[103] 席德立. 金银的优良萃取剂——二异辛基硫醚[R]. 北京:清华大学,1982.
[104] 上海冶炼厂,复旦大学,昆明贵金属研究所. 从铜阳极泥浸出渣中湿法提取贵金属试验总结[R]. 上海:上海冶炼厂,1975.
[105] 温宝臣,周一康. 用磷酸三丁酯萃取分离金的研究[J]. 贵金属,1978(2):19~28.
[106] 龙惕吾. 石油亚砜萃取金、钯、铂的研究[R]. 广州:华南理工大学,1981.
[107] 谭佩琚,方成开. 用石油硫醚-PS_{501}从盐酸介质中萃取金的研究[J]. 贵金属,1985,6(3):20~25.
[108] 刘谟禧,张树峰. 二丁基卡必醇萃取法提金的工业实践[J]. 矿冶工程,1995,15(2):37~40.
[109] 孙树森. 二丁基卡必醇萃取提金在生产中的应用[J]. 有色金属:冶炼部分,1992(5):16~20.
[110] 昆明贵金属研究所,金川有色金属公司. 两段萃取法分离提取金、铂、钯[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1968.
[111] 张钦发,龚竹青,郑雅杰. 用MIBK萃取剂从含金铂钯的贵液中萃取金的研究[J]. 矿冶工程,2001,21(4):58~60.
[112] 郑若锋. 从含金物料中提取高纯金[J]. 地质试验室,1996,12(5):292~295.
[113] 吴冠民,夏源,蔡旭琪,等. 溶剂萃取法从氯化物溶液中提取和分离金的研究[J]. 贵金属,1978(4):1~13.
[114] 李卫锋,刘玉兰,翟爱平. 改进氯化-萃取工艺提高金锭品级[J]. 有色金属,2002,549(增刊):

164 ~ 166.

[115] Feather A,等. 用 Minataur™溶剂萃取法精炼金[J]. 张丽霞,译. 湿法冶金,1998(1):26 ~ 30.

[116] 孙宣译. Minataur 工艺的工业化——Harmony 金精炼厂投产[J]. 国外黄金参考,1998(5 - 6):56 ~ 60.

[117] 马恒励,曹钒蓉. 二烃基硫醚的化学结构和对金钯的萃取[J]. 贵金属,1989,10(2):1 ~ 8.

[118] 张维霖,朱永萍,宋焕云. 二正辛基硫醚萃取分离铂和钯[J]. 贵金属,1981,2(2):1 ~ 9.

[119] Flett D S. Solvent extraction in precious metals refining[C]//Samping,Assaying and Refining of precious metals International seminar. 1982,3:145 ~ 168.

[120] 蔡旭麒. 二异戊基硫醚萃取分离贵金属[J]. 有色金属(冶炼部分),1996(5):42.

[121] 余建民,杨正芬,刘时杰,等. 二异戊基硫醚萃取分离钯[J]. 贵金属,1997,18(4):45 ~ 48.

[122] 昆明贵金属研究所,金川有色金属公司. 金川锇钌蒸残液全萃取分离精炼工艺实验室研究及验证试验报告[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1992.

[123] 昆明贵金属研究所,金川有色金属公司. 二异戊基硫醚萃取分离钯新工艺半工业试验报告[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1993.

[124] 余建民,刘时杰,顾华祥,等. DS 萃取分离精炼钯半工业试验[C]//有色金属科学技术进展. 长沙:中南工业大学出版社,1994:503.

[125] 王贵平,张树峰,刘林. 从铑铱氯化液中萃取分离金钯的试验研究[R]. 广州:暨南大学出版社,1998:225.

[126] 程飞,龙惕吾. 石油亚砜的极性与萃取铂钯性能的关系[J]. 贵金属,1992,13(1):10 ~ 13,44.

[127] 徐志广,古国榜. 合成亚砜萃取分离铂钯的性能研究[J]. 贵金属,2006,27(3):17 ~ 21.

[128] Barnes J E,Edwards J D. Solvent extraction at Inco's Acton precious metals refinery[J]. Chem. Ind.,1982:151 ~ 155.

[129] 蔡旭琪. 从氯化液及锇钌蒸残液中萃取分离铂的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),1993(6):33 ~ 36,40.

[130] 金川镍钴研究院,上海有机化学研究所. P_{218} 萃取分离铂的基本性能及其扩大试验报告[R]. 金昌:金川有色金属公司,1985.

[131] 昆明贵金属研究所. 三烷基混合叔胺(N_{235})萃取分离铂新工艺半工业试验报告[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1993.

[132] 赵家巧,刘时杰,余建民,等. 叔胺萃取分离精炼铂的新工艺[J]. 贵金属,1995,16(4):19 ~ 24.

[133] 刘时杰,余建民,赵家巧,等. 连续萃取分离精炼贵金属之新工艺实践[J]. 贵金属,1995,16(2):1 ~ 9.

[134] 余建民,顾华祥,李琴仙,等. 三烷基叔胺从石油亚砜萃钯余液中萃取分离铂工艺研究[J]. 中国有色金属学报,1996,6(增刊):243.

[135] 余建民,顾华祥,刘时杰. 混合三烷基叔胺从 PSO 萃钯余液中萃取分离铂新工艺半工业试验[C]//云南省第二届青年学术年会论文. 昆明:云南科技出版社,1996.

[136] 余建民,刘林,张广立. 用 N_{235} 从 PSO 萃钯余液中萃取分离铂新工艺试验研究[J]. 重有色冶炼,1997(4):21.

[137] 张永柱,陈景,谭庆麟. DOSO 萃取铂(Ⅱ)的机理及铂(Ⅱ)钯(Ⅱ)萃取行为之比较[J]. 贵金属,1991,12(2):1 ~ 10.

[138] 赵义云,席德立. 用萃取法回收废催化剂中的铂:中国,851000109A[P]. 1986 - 07 - 16.

[139] 王祥云,何寿椿,周维金,等. 用 HDEHP 萃取法除去铂系金属中的贱金属之研究[J]. 贵金属,1985,6(2):19 ~ 26.

[140] 赵家巧,杨正芬,刘时杰,等. P_{204} 萃取贱金属富集铑、铱实验室研究报告[R]. 昆明:昆明贵金属研

究所,1992.

[141] 赵家巧,杨正芬,刘时杰,等. P_{204}萃铂残液中萃取分离贱金属富集铑铱半工业试验报告[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1993.

[142] 886厂阳极泥车间,昆明贵金属研究所. 溶剂萃取法分离铑、铱[J]. 贵金属冶金,1974(2):6~12.

[143] 杨正芬,赵家巧,刘时杰,等. 溶剂萃取分离铑铱工艺研究报告[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1992.

[144] 杨正芬,赵家巧,刘时杰,等. 从贵金属溶液中萃取分离铑铱新工艺半工业试验报告[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1993.

[145] 北京大学. 从金川精矿铑精炼液中精制铑[R]. 北京:北京大学,1983.

[146] 蒋明,王祥云,刘新起,等. 从铂族金属混合溶液中分离和提纯铱的新方法及其有关络离子的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版),1986(4):21.

[147] 古国榜,杜冰,方贵霞,等. MNA-TBP从盐酸介质中萃取Ir(Ⅳ)[J]. 化工冶金,1997,18(2):115~118.

[148] 董正卿,古国榜,程飞,等. N-己基异辛基酰胺萃取铑和铱[J]. 贵金属,1998,19(3):34~37.

[149] 余建民,贺小塘. 溶剂萃取分离铑的研究进展[J]. 矿冶,1997,6(4):58~61,86.

[150] 余建民,贺小塘. 贵金属提取分离技术新进展[J]. 稀有金属,1998,22(2):123~126.

[151] 董彦杰. N,N-二辛基甘氨酸萃取铑的机理[J]. 化工冶金,1997,18(3):266~268.

[152] 刘新起,蒋明,王祥云,等. P_{538}萃取法从铂、钯、铑和铱混合物中纯化铑的研究[J]. 化学学报,1985,43(4):327.

[153] 李正根,肖炎根. 溶剂萃取技术的应用与发展[J]. 湖南冶金,1998(5):4~7.

[154] 王瑞忠,余德鑫. 一种新型结构紧凑的溶剂萃取装置:中国,CN1035622[P]. 1989-09-20.

[155] 刘淑媛,杨理,王瑞鑫. 新型萃取器(NCE)在金川钴渣提钴工业生产中的应用[J]. 金川科技,1999(3):30.

[156] 李玉萍,王献科. 液膜法提取高纯钯[J]. 有色金属与稀土应用,2003(4):37~40,36.

[157] 段五华,周秀珠,周嘉贞. 离心萃取器在有色冶金中的应用[J]. 有色金属,2006,58(3):54~58.

[158] 赵义云,华亭亭. 用溶剂萃取技术从废料中回收贵金属[J]. 中国物资再生,1992(3):16~19.

[159] 汪家鼎,陈家镛. 溶剂萃取手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001:236,379.

[160] Sudhir C Dhara. The application of ion exchangers in the precious metals technology[J]. Precious Metals, 1993:375~410.

[161] 曹淑琴,郭锦勇. D-992离子交换树脂吸附和解吸铂的性能研究[J]. 湿法冶金,2001,20(4):195~198.

[162] Калюжный A B,张文成. 从酸溶液中提钯的方法[J]. 国外稀有金属,1991(4):26~27.

[163] 杨正芬. 光谱分析用铑基体的制备[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1989.

[164] 吴瑞林,朱利亚. 在贵金属分离富集中的螯合吸附剂[J]. 贵金属,1995,16(1):53,54~62.

[165] 席琛,杨光明,姚凤仪. 4-氨基-三氮唑树脂对贵金属吸附性能的研究[J]. 山西师范大学学报(自然科学版),2000,14(2):46~50.

[166] 徐羽梧,陈正国. 用巯基胺型螯合树脂回收电镀废液中的金和钯:中国,85100240[P]. 1986-07-16.

[167] 蔡旭琪. 萃淋树脂CL-5401分离贵金属的研究[J]. 贵金属,1993,14(1):9~15.

[168] 程德平,夏式均. DBC萃淋树脂吸萃钯(Ⅱ)的性能及萃合物组成的研究[J]. 湿法冶金,1996(3):6~10.

[169] 李华昌,周春山,符斌. 液膜分离技术及其在铂族金属分离中的应用[J]. 黄金,2001,22(2):40~43.

[170] 林德茂,王维德. 液膜分离技术在环境工程中的应用[J]. 福建化工,2002(1):44~47.

[171] 莫启武. 液膜法在贵金属分离富集中的应用[J]. 贵金属,1996,17(2):46~49.

[172] 王靖芳,冯彦琳,窦丽珠,等. N_{503}为载体的乳状液膜提取钯(Ⅱ)的研究[J]. 稀有金属,2001,25(1):68~70.

[173] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社,1984.
[174] 汪朝阳,易筱筠,王瑞香,等. 类二丁基卡必醇新金萃取剂的合成与性能[J]. 贵金属,2002,23(3):12,13~17.
[175] 中国有色金属工业总公司. GB/T 1419—1989 海绵铂[S];GB/T 1420—1989 海绵钯[S];GB/T 1422—1989 铱粉[S];YS/T 81—1994 高纯海绵铂[S];YS/T 82—1994 光谱分析用铂基体[S];YS/T 83—1994 光谱分析用钯基体[S];YS/T 83—1994 光谱分析用铱基体[S];YS/T 85—1994 光谱分析用铑基体[S]. 北京:中国标准出版社.
[176] 岡田辰三,後藤良亮. 白金族と工業的利用[M]. 日本东京:産業圖書株式会社版,1956.
[177] 宋元宁. 水解法分离 Pt-Rh 及氯铂酸的制取[J]. 湿法冶金,1998(2):39~41,62.
[178] 张骥. 沉淀法在铂铱分离中的应用[J]. 稀有金属材料与工程,1992,21(2):12~16.
[179] 昆明贵金属研究所. 铂族金属提纯的进展[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1965.
[180] 昆明贵金属研究所. 高纯海绵铂的制备[C]//中国金属学会 1978 年年会学术论文集. 昆明:昆明贵金属研究所,1978.
[181] 朱永善,邹振家,尹承莲,等. 还原氧化法提纯铂及其应用[C]//贵金属节约回收学术会议论文. 昆明:昆明贵金属研究所,1983.
[182] 石汝清,马英麟. 贵金属铂铑的回收提纯及应用[J]. 有色金属与稀土应用,1991,(3):11~14.
[183] 阙振寰,洪朝铸,李荣玖. 难溶固体离子交换法提纯铂[C]//全国高纯金属学术会议报告,1963.
[184] 何焕华. 一种生产精炼铂的工艺:中国,CN1370845[P]. 2002-09-25.
[185] 金正华. 高纯铂中微量钯铑铱的水解分离[C]//超纯物质分析报告集. 北京:科学出版社,1973:88~92.
[186] 昆明贵金属研究所. 高纯海绵铂的制备[J]. 贵金属冶金,1974(2):1~5.
[187] 昆明贵金属研究所. 氯钯酸铵提纯钯[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1963.
[188] 昆明贵金属研究所. 二氯二氨络亚钯法制取钯[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1962.
[189] 江敦润,王锦芬. 氧化钯还原成金属钯的方法:中国,CN1288965[P]. 1983-03-01.
[190] 奚英洲,杨文玲,贲迎春. 从铂钯物料中分离和提纯铂钯[J]. 有色矿冶,2001,17(4):29~32.
[191] 中国科学院贵金属研究所. 氯钯酸铵-二氯二氨联合法制取纯钯[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1964.
[192] 葛敬云. 水合肼还原法在钯精炼生产中的应用[J]. 有色冶炼,1992(5):37~38.
[193] 王贵平,葛敬云. 从钌吸收液中提取高纯钌粉新工艺[J]. 有色冶炼,1998(5):23~26.
[194] 刘正华,胡绪铭,赖友芳. 钌提纯工艺研究[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1984.
[195] 龚心若. 铂族金属分析[R]. 北京:中国工业出版社,1965.
[196] 陆跃华,周杨霁,董旭玲. 一种高纯度锇粉制备方法:中国,99115144.5[P]. 1999-09-17.
[197] 黄洋,张树峰,葛敬云,等. 从锇吸收液中分离提纯锇的新工艺[R]. 金昌:金川集团公司,1990.
[198] 陈景,聂宪生,杨正芬,等. 利用加压氢还原分离提纯铱的方法:中国,87104181[P]. 1987-06-08.
[199] 昆明贵金属研究所. 纯铑光谱基体制备[J]. 贵金属,1978(1):22~27.
[200] 北京大学. 从金川铱精矿溶液中精制铱的试验[R]. 北京:北京大学,1983.
[201] 陈景,崔宁,杨正芬. 从金川粗氯铑酸制取金属铑的半工业试验报告[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1986.
[202] 王贵平,张令平. 贵金属精炼工[M]. 金昌:金川集团公司,2000.
[203] 郑雪君,马兴明. 高纯铑的制备[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1984.
[204] 杨正芬,陈景,崔宁,等. 从金属铑粉制取光谱分析用铑基体的方法研究[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1988.

第7篇　尾矿设施

第1篇　总论
第2篇　贵金属矿床
第3篇　贵金属采矿
第4篇　贵金属选矿
第5篇　金银冶金
第6篇　铂族金属冶金
● 第7篇　尾矿设施
第8篇　矿井提升及选矿机电设备
第9篇　贵金属二次资源的回收与利用
第10篇　贵金属取样与测试
第11篇　黄金工业环境保护
第12篇　贵金属技术经济及案例
第13篇　贵金属化工产品深加工
第14篇　贵金属材料的应用与发展
附　录

37

设计尾矿设施所需资料及来源

尾矿设施是矿山生产中的一个重要环节。中国已建设了许多不同类型的尾矿设施，无论在勘察设计方面还是在施工、生产方面均积累了不少的宝贵经验。

经选矿厂选别矿石后产生的大量脉石废渣（即尾矿）通常是以矿浆状态排出的，个别情况下也有以干渣状态排出的。这样，大量的尾矿需要妥善处理，否则会造成大面积地淹没农田和污染水系，对环境造成严重危害。同时，尾矿中含有目前尚不能回收的贵金属和稀有金属，是国家的宝贵矿物资源，也不允许随意丢弃。尾矿设施就是为妥善解决上述问题而建设的各种构筑物的综合系统。

尾矿处理的方法有湿式、干式或介于两者之间的混合式。由于大多数选矿厂的尾矿处理系统均采用湿式处理，故本篇中尾矿处理方式以湿式为主。

湿式尾矿处理一般包括尾矿浆水力输送系统、尾矿浆的分散排放与堆存系统、尾矿库排水（洪）与尾矿回水系统三大部分。尾矿水力输送系统是把选矿厂排出的尾矿浆通过自流或压力扬送至尾矿库内堆存。尾矿浆的分散排放与堆存系统指经水力输送系统将尾矿送入尾矿库并在坝前进行分散排放，在已形成的滩面上进行尾矿坝体堆筑。尾矿库排水（洪）与尾矿回水系统是指尾矿库内为排出澄清水及降水而设置的库内排水（洪）构筑物。根据相关规定，选矿厂尾矿库回水率不得低于 70 %。多余的水量若排放到库区下游时，其水质必须符合环境保护部门规定的相关水质标准。

为做好尾矿设施设计，在设计工作开展前，应取得以下有关资料，以便为设计提供依据。

37.1 工艺资料

设计尾矿设施所需工艺资料包括：

（1）尾矿量。根据选矿厂生产规模及尾矿产出率，确定尾矿的排出量；根据选矿厂年工作日数，确定尾矿年排出量；根据选矿厂生产服务年限（或保有储量），确定选矿厂尾矿排出总量。

（2）尾矿特性。根据原矿性质，确定尾矿相对密度及尾矿堆积干密度；根据选矿厂工艺条件，取得尾矿颗粒粒级组成、最大粒径含量、最小粒级（微米）含量（不大于 10%）及矿浆的浓度或稠度等。

（3）选矿工艺条件。提供选矿厂的工作制度、生产年限，尾矿排出口排出厂区位置及标高，选矿厂对回水水质、水温及最大允许回水量的要求，选矿作业中尾矿量及相关参数的波动范围等。

（4）严寒地区。提供冬季最冷月份选矿厂尾矿排出口处矿浆的平均最低温度，以便进

行热工计算,确保尾矿浆的正常输送。

(5) 浓缩回水。当考虑尾矿浆在选矿厂厂区进行浓缩回水时,应进行尾矿沉降特性试验。试验内容包括不同矿浆浓度的沉降速度。矿浆浓度一般不少于五种,最小浓度与排矿浓度相当,最大浓度与自由沉降最大的矿浆浓度相当,其中包括不同历时沉降速度的平均浓度、不同历时澄清水中悬浮物的含量。对于极细尾矿还应进行混凝沉降试验。

(6) 尾矿的物理力学特性。为判定尾矿堆积坝的稳定性,需要取得尾矿的物理力学性质指标,包括尾矿的抗剪强度指标(依据计算方法不同确定相应指标)、尾矿的压缩特性(最大试验压力与堆积坝高度相应的土压力相当)、尾矿的渗透特性等。

(7) 尾矿澄清水质。当尾矿澄清水有排放的可能时,需取得环境监测部门提供的有关水质分析资料,以及当地环境保护部门对水质的要求。必要时,应进行水质处理,并提出净化工艺及相关参数。

37.2 水文、气象资料

由于尾矿库汇水面积一般很小,在一般情况下缺乏水文测定的直接资料。大多采用当地水文、气象资料推算,为此需要取得以下相关参数:

(1) 多年最大24 h降水量均值H_{24}及其变差系数C_v、偏差系数C_s,以及暴雨强度衰减指数n值等。

(2) 当地(或区域)径流模量的经验公式。

(3) 当地(或区域)典型暴雨的时程分配雨型等。

(4) 绝对最高气温、最低气温。

(5) 最大积雪深度。

(6) 水体的最大结冰厚度及冰冻期。

(7) 土壤最大冻结深度及冰冻期。

(8) 常年主导风向,平均风力,最大风速、风力及风向。

(9) 典型年年径流量逐月分配及年最大蒸发量逐月分配,以及枯水年(保证率为95%)库区下游河流的流量、流速、水位、含砂量及水质分析等。

37.3 调查资料

设计尾矿设施所需调查资料包括:

(1) 当地自然、经济情况调查。这包括库区范围内的耕地面积、种类,单产量、征地费及赔偿费;林木种类及数量,征购价格及赔偿费用等;库区内及下游需搬迁的户数、人数、搬迁费及拆迁费等;库区内水井、坟墓数量及赔偿费用等;库区下游农灌种类,灌溉用水量以及饮用水供给情况等。

(2) 水文地貌调查。尾矿库坝址附近河道的最大洪痕调查,库内构筑物场地能否被洪水淹没及最大洪水淹没边界范围,汇水面积内地貌及植被情况以及河床的相关参数,库区内泉水出露情况以及有关岩溶情况等。

(3) 其他调查。当地材料及设备的生产供应及其价格,当地交通运输条件,施工单位技术力量及机械设备状况;当地的地震情况,库区建成后对当地工农业可能产生的影响,以及对库区周边环境生态可能产生的影响等。

37.4　测绘资料

不同设计阶段所需的测绘资料如下：

（1）可行性研究。区域1:50000～1:25000地形图。

（2）初步设计。库区包括汇水面积以下的全部范围1:5000～1:1000地形图。

（3）施工图。坝址两侧不少于50 m、坝顶标高以上不少于20 m范围内的1:1000～1:500地形图。构筑物两侧各不少于100～200 m范围内的1:1000～1:500带状地形图等。

37.5　工程水文地质勘测资料

依据设计阶段的不同对其工程水文地质勘测资料的要求也有所不同，相关资料要求如下：

（1）可行性研究。对拟建尾矿库各方案库区范围内进行工程、水文地质调查（或勘测），查清尾矿库区范围内地质构造类型、产状及展布规律，有无断裂构造存在及其性质，库区内有无不良地质条件，包括滑坡、坍塌、泥石流及软弱土层（类型、固体量、最大平均粒径、今后的变化），以及对工程的影响等。

透水层的分布及其性质，地下水的补给及排泄情况，水质对混凝土的腐蚀性等相关情况，给出是否适宜建库的结论及建议。

（2）初步设计。对库区范围内工程、水文地质进行相关的描述，库区内工程地质不同岩层的分布产状及成因，有无断裂带及其宽度，不良地质条件，包括滑坡、坍塌、泥石流、岩溶等，地下水赋存情况以及泉水出露等（包括其性质及数量），以及对建库后可能产生的影响。

坝址地段工程地质条件，不同岩层的分布，岩层产状及厚度，节理裂隙的构造发育情况，断裂、裂隙的发育程度，结构面的产状与力学性质，坝基透水层的分布及透水性，坝基范围内有无泉水出露及成因与坝基的连通关系等。

拟建构筑物地基的稳定性及岩层分布状态，各不同岩层的分布产状及不良构造（破碎及裂隙等性质）对构筑物的影响等。

（3）施工图。库区工程地质岩性构成，岩层产状及厚度，节理裂隙发育情况；库区内透水层的透水性，岩层、含水层位置，水量及补给与排泄条件；库区内泉水出露位置，流量、性质及与库区下游的连通条件，以及对建库后可能造成的影响等；场地岩土的物理力学性能，以及对建库的工程措施及建议等。

对坝址地段提交工程地质纵、横剖面图及钻孔柱状图，其勘探深度至基岩下1 m或1.5倍坝高；提交上覆土层及风化层的厚度及分布与性质，天然或人工洞穴的分布位置及大小，岩土的物理力学性质以及地震等级等。

对排水构筑物提交工程地质纵剖面图，并提供典型的横断面图及钻孔柱状图，勘探深度一般不小于15 m或至基岩。要特别注意构筑物基岩的均一性，对于不良地质条件及软弱土层等应查明其分布状态及物理力学性质并提出工程处理的建议。对于筑坝材料，应本着就地取材的原则给出筑坝材料场地位置、范围及材料种类，给出坝材的可采量及开采厚度，给出不同坝材的物理力学性能。

38

尾 矿 库

38.1 尾矿库类型

尾矿库类型主要分为山谷型、傍山型以及平地型三种情况。

山谷型库指在四周环山比较平坦开阔的山谷内,在较窄处设坝成库(见图38-1)。此类型库坝体工程量较少,基建投资省,尾矿初期坝工程量也较小,管理维护较简单,一般多采用此类型的尾矿库。

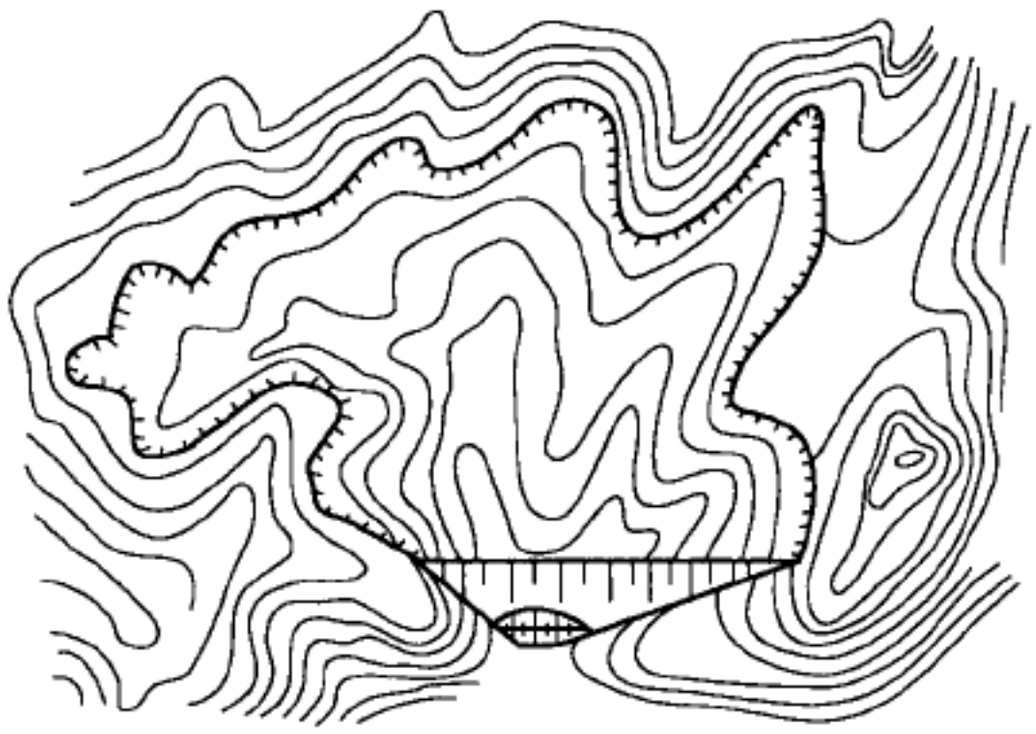


图38-1 山谷型尾矿库

傍山型库是利用两面或一面山坡,进行两面或三面筑坝建成尾矿库(见图38-2)。此类型库一般来说坝体工程量较大,基建投资偏多,尾矿堆积坝工程较大,管理维护较为复杂,只有在无合适的山谷型尾矿库条件下才采用此类型库。

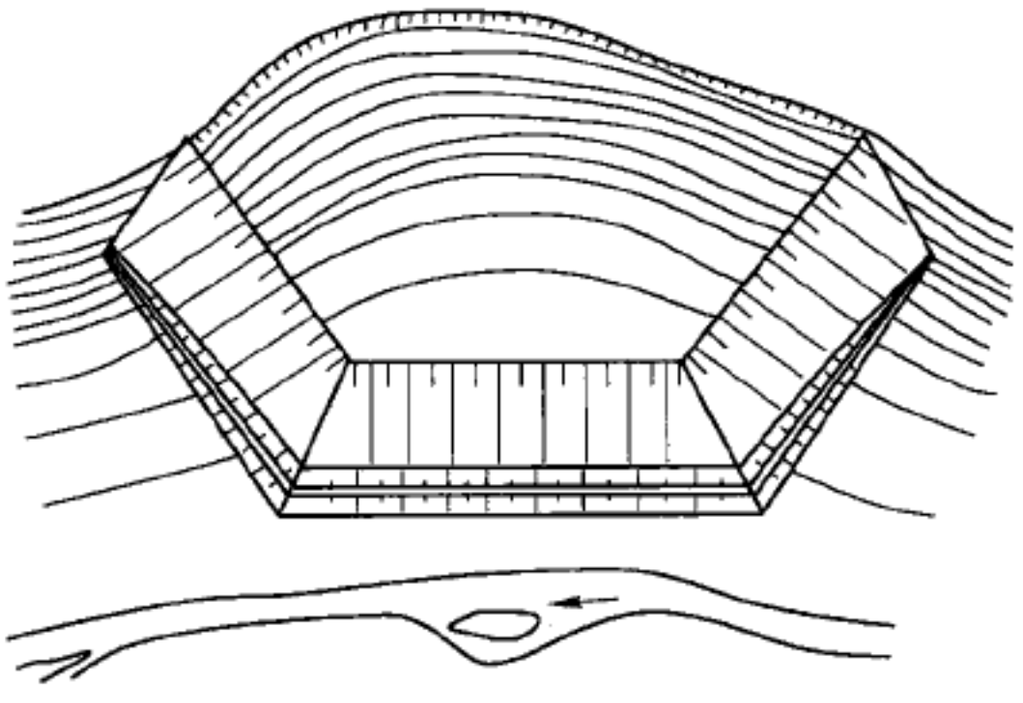


图38-2 傍山型尾矿库

平地型库指在平原地区无法利用山谷建库，在平地四周建坝围成尾矿库（见图38-3），此类型库筑坝工程最大。

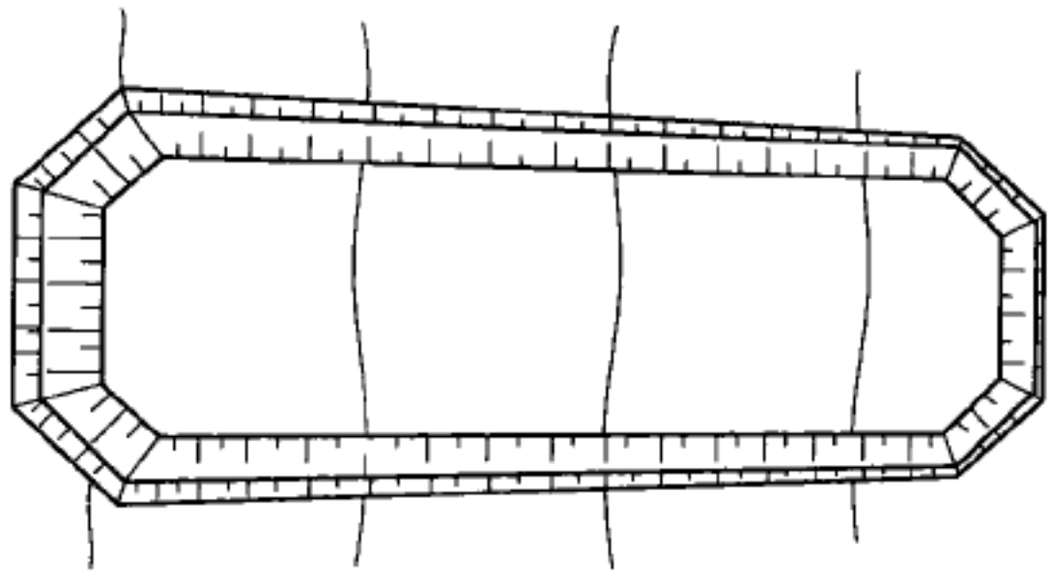


图38-3 平地型尾矿库

其他类型库指上述三种类型以外的其他类型尾矿库。例如：截河型是截取一段河谷作为尾矿库，在库区上游建拦水坝将水流导致库区下游，库区下游建坝；天然凹地型利用四周封闭的天然凹地作为尾矿库，此类型库在容积足够的条件下，一般来说筑坝工程量很少，工程费用是较低的，管理维护也比较简单。

38.2 库址选择的原则及要求

尾矿库库址选择在很大程度上取决于尾矿设施的建设费用和经营费用的比较、尾矿库管理维护工作的繁简，以及对周边环境条件的影响、库区下游的安全条件等。在选择尾矿库址时应综合考虑以下一些原则：

（1）尽量不占或少占耕地，不搬迁或少搬迁居民。

（2）距选矿厂较近，库址尽可能低于选矿厂以便于尾矿浆自流输送。

（3）有足够的库容，库区内宽阔，库底坡度较小（一般应满足储存选矿厂在设计生产年限内所排出的全部尾矿量。当一个尾矿库不能满足要求时，应分选几个尾矿库，每个库的服务年限应不少于5年）。

（4）汇水面积尽量要小（若较大时，坝址附近或库岸要有适宜开挖溢洪道的有利地形条件）。

（5）坝址及库区工程、水文地质条件好。

（6）位于厂区和较大居民区的下游。

（7）库区附近有足够的筑坝材料。

尾矿库址选择时，应按上述原则选择几个库址方案，经过技术经济比较论证，最终确定库址。

38.3 尾矿库等级划分

根据建设部颁发的《选矿厂尾矿设施设计规范》（ZBJ 1—1990），尾矿库等别划分应根据运行期间内的全部库容及相应坝高确定（见表38-1）。当两者的等差为一等时，以高者为准；当等差大于一等时，应当按高者降低一等。

表 38-1 尾矿库的等别

等 别	全库容 V/m^3	坝高 H/m
一	二等库具备提高等别条件者	
二	$V \geqslant 10^8$	$H \geqslant 100$
三	$10^7 \leqslant V < 10^8$	$60 \leqslant H < 100$
四	$10^6 \leqslant V < 10^7$	$30 \leqslant H < 60$
五	$V < 10^6$	$H < 30$

尾矿库失事将使下游重要城镇、工矿企业、铁路干线遭受严重灾害时，其设计等别可提高一等。

尾矿库构筑物的级别，可根据尾矿库的等别及其重要性确定（见表 38-2）。

表 38-2 尾矿构筑物的级别

尾矿等别	构筑物的级别		
	主要构筑物	次要构筑物	临时构筑物
一	1	3	4
二	2	3	4
三	3	5	5
四	4	5	5
五	5	5	5

注：主要构筑物系指尾矿坝、库内排水构筑物等失事后难以修复的构筑物；次要构筑物系指库外排水构筑物；临时构筑物系指尾矿库施工期临时使用的构筑物。

38.4 尾矿库防渗

尾矿库内因堆存物料的不同，对尾矿库的防渗、排渗要求也有所不同。对于尾矿库内储存含有一定量有毒物质的尾矿，为防止有毒物发生泄漏危及库区下游居民生命财产的安全，需要在库区设置防渗措施。

其库区防渗措施有：

（1）截渗。经过库区（地下或地上构筑物）向下游的渗流或泄流，排泄含有毒物质的水流，将会造成对下游地区的严重污染事故。为防止发生此类情况，可将其河流通路封闭，阻断泄流通道，杜绝有害物渗出库外。其措施为混凝防渗墙（塑性混凝土防渗墙效果较好，其渗透系数可达 $10^{-8} \sim 10^{-9}cm/s$）。

（2）库区防渗。在库区范围内实施全面防渗处理，以确保有毒物不向库区下游泄漏。该措施施工较简单，但工程量大，投资也大。一般采用 200/0.5/200 二布一膜的土工膜。其防渗效果好，较可靠，渗透系数可达 $10^{-10}cm/s$ 左右。

（3）防渗与排渗相结合。尾矿库大多数采用上游法进行尾矿堆积筑坝，为了确保坝体排渗并提高其尾矿堆积体的抗剪强度，一般多采用初期坝为透水的堆石坝作为排渗体，以提高尾矿堆体的排渗固结。为了防止有毒水流通过坝体泄流到库区下游，往往在尾矿坝址下游建设截渗坝，在初期坝和截渗坝间形成集水池，并通过机械设备将有毒渗流水扬送至选矿厂回收利用或送入污水净化站进行水质处理。这种方法的优点是在保证尾矿堆积坝体的固结和提高堆积强度的同时，又可以严格控制有毒水流下泄，这种方式是一种复式防渗处理方式。

此外,还有根据库区内的工程地质条件而采用当地黏土进行防渗处理的。这种方式施工简单,但工程较大,只有在当地有足够的防渗材料(即黏土)的条件下才可以实施。无论采用哪一种工程防渗措施,都必须以工程、水文地质勘测资料为基础,依据工程、水文地质条件而采取相应的工程措施,如防渗墙、防渗帷幕等。

38.5 国外尾矿库实例

在尾矿库设计方面,国外与国内相比较有以下几点不同:

(1) 在选矿厂厂址确定上,国外大多数是根据采场位置和尾矿库的位置确定之后再确定选矿厂厂址。这是由于采矿运输成本与尾矿输送成本将直接影响到采选(包括尾矿设施)总成本,所以要综合比较,以采选总成本(包括尾矿设施)最低为优选方案。国内大多数做法是根据采场位置确定选矿厂厂址,在两者基本确定之后,再选择尾矿库库址。

(2) 在尾矿库排水设施中,国外若采用截洪沟排洪方案时,尚需设置当截洪沟发生故障而失效时可能造成截洪沟水流进入尾矿库情况下的这一部分水流的非常排水设施,而国内在类似工程设计中均未考虑到这一非常情况下的排水设施。国家规范也未考虑到一旦发生上述非常情况时的非常排水设施。

(3) 在尾矿坝的设计方面,国外一般情况下在透水坝内坡要设置比较简单的防渗层,以降低尾矿初期坝体内的浸润线,而国内大部分尾矿初期坝的设计中均在透水坝内坡设置反滤层,以利于尾矿堆积体的排渗固结。但从长远角度看,这种常规做法有可能造成内坡反滤层的淤堵,这一点应引起国内业界的关注。

其他情况,国内外尾矿库设计上所考虑的一些原则和设施方面大体上相一致。

例如:日本秋田县不动泽尾矿库库容量 $3.2\times10^6 m^3$,汇水面积 0.55 km^2,其中山坡截水沟汇水面积为 0.25 km^2,坝体为多种土料构成的土石混合坝,坝高 68 m,坝长 205.86 m,内坡1∶1.3 ~ 1∶1.8,外坡 1∶1.8 ~ 1∶2.5,筑坝工程量 $7.26\times10^5 m^3$。尾矿库在库内排水构筑物设计中,除设计正常情况下的山坡截水沟及库内排水系统外,还设计了非常情况下(即山坡截水沟失效时)的紧急排水构筑物,即考虑到山坡截水沟失效可能入库的全部水量的排除所需要的排水构筑物。美国马格玛铜业公司圣曼纽尔铜矿 10 号尾矿库是在原有的 1 号尾矿库附近建设的。该尾矿库汇水面积 5.18 km^2,最大坝高 79 m,用于堆存日处理量 6.5 t 选矿厂的尾矿堆存。该尾矿库为三面筑坝型的尾矿库,除主坝为天然材料筑坝外,其余均为旋流尾砂筑坝。该库区内比较平坦,地形坡度约为 5 %;每次旋流筑坝高度为 14 m 设一旋流平台,每 8 m 长设一旋流器(ϕ300 mm);当旋流尾砂堆高 1.5 m(架高 1.5 m)时再行移位,每一台旋流器设一条 ϕ100 mm、长度 18 m 的溢流管,将溢流送入库内。在尾矿沉积砂堆体之间设两台推土机进行摊平碾压坝体,如此反复循环将坝体加到总坝高 79 m。该库区排水是将通过库区的一条冲沟在库区上游改道到库外另一条冲沟中,冲沟改道长度 2133 m,坡度1.5% ~2.0%。

39

尾 矿 坝

39.1 尾矿坝类型

尾矿坝坝型通常可分为两大类型：

（1）初期坝采用当地天然土壤、石材填筑，后期坝利用尾矿自身堆筑而成。

初期坝多采用透水坝（堆石坝或砂砾料坝），它有利于后期尾矿堆积坝的排水固结，近几十年来大部分初期坝多采用该类型尾矿坝，也有采用不透水坝。

后期坝一般多采用上游法筑坝（见图 39-1）。在地震较多国家（如日本、智利等）常采用下游法筑坝（见图 39-2）或中心线法筑坝（见图 39-3）。

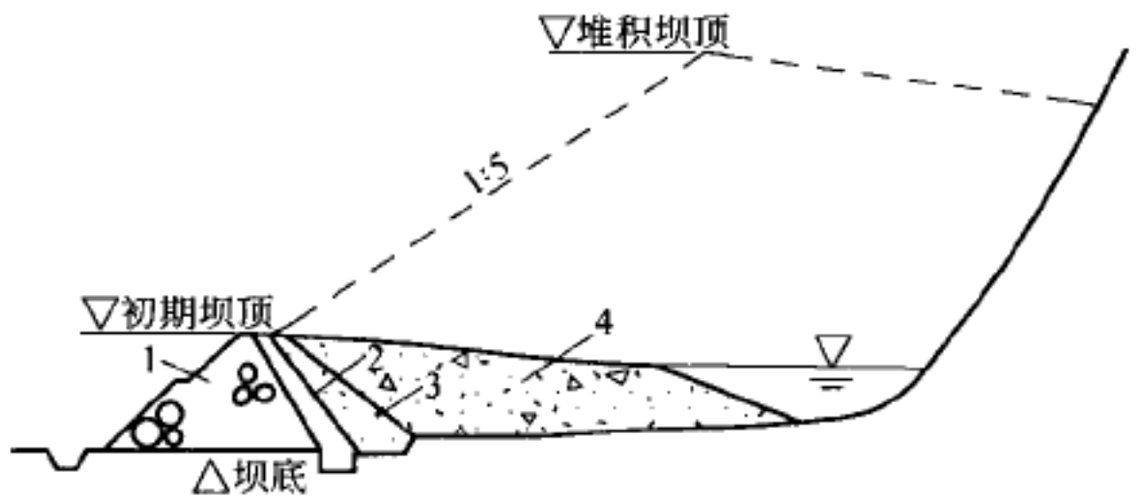


图 39-1　上游法尾矿堆积坝

1—堆石体；2—反滤层；3—保护层；4—尾矿冲积体

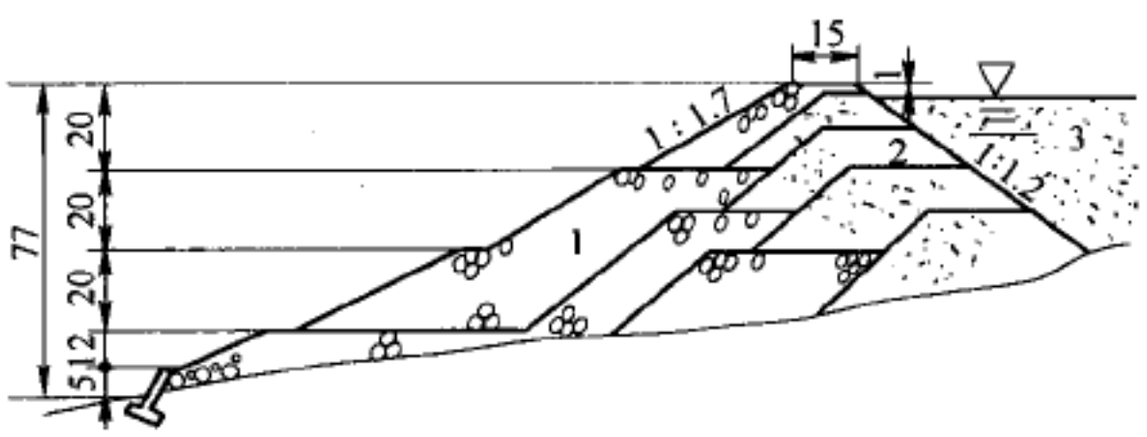


图 39-2　下游法筑坝

1—堆石（40 ~ 270 mm）；2—废石；3—尾矿

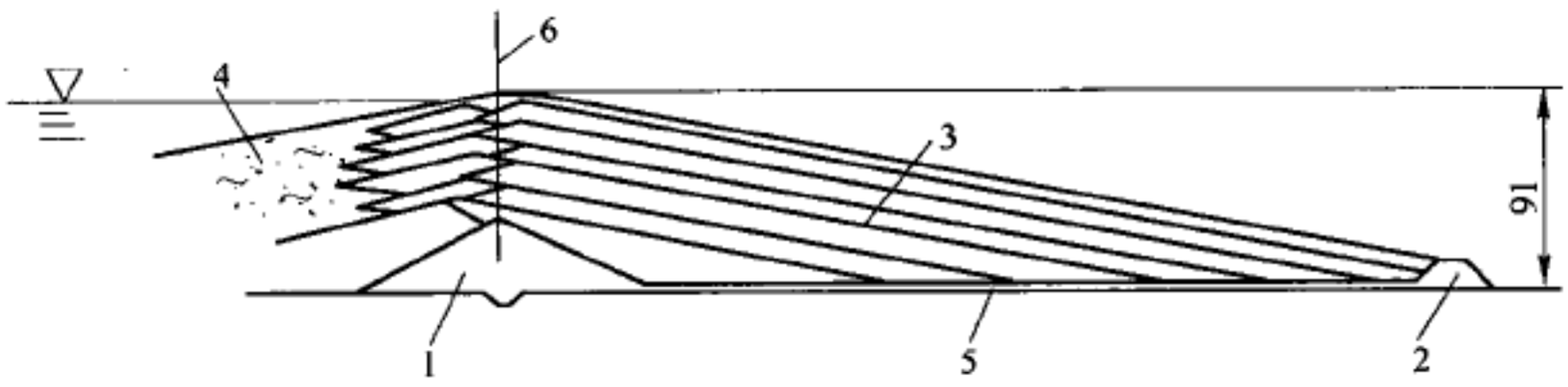


图 39-3　中心线法筑坝

1—初期坝；2—初期滤水坝址；3—旋流尾矿砂；4—矿泥；5—底部排渗；6—坝轴线

（2）整个坝体全部用当地天然材料堆筑而成。为了减少初期工程投资，该类型尾矿坝多采用分期筑坝方式（见图 39-4）。

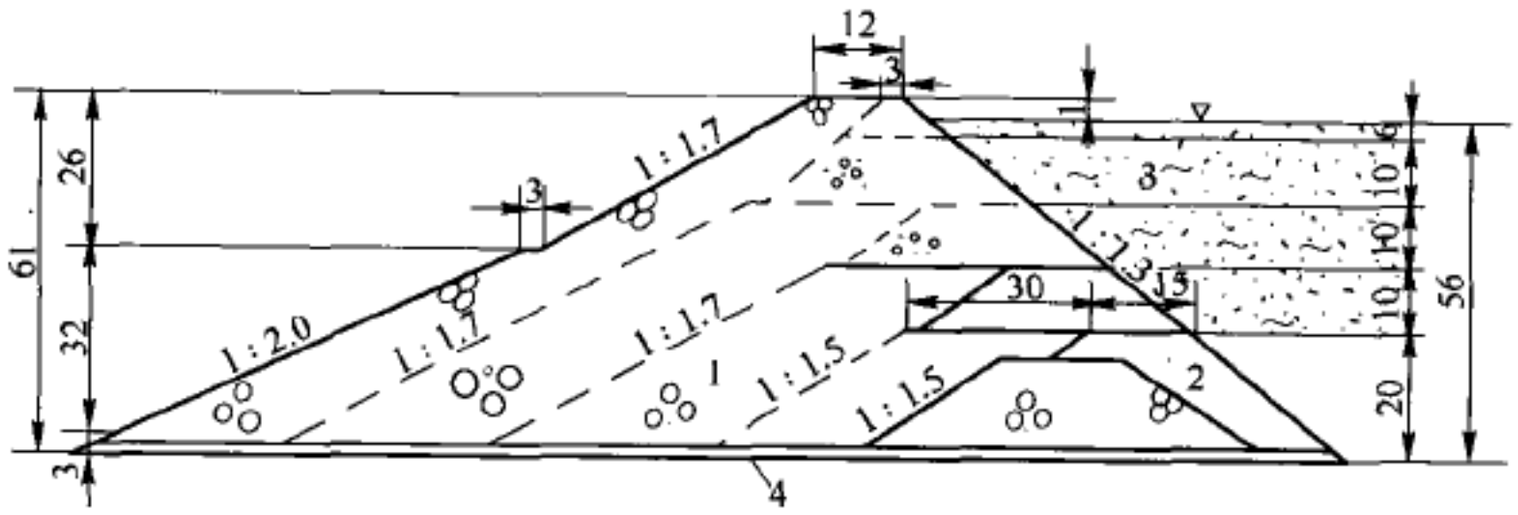


图 39-4 分期筑坝法

1—废石；2—砂粒；3—矿泥；4—暗涵

该类型尾矿坝多用于尾矿粒径很细，不能利用尾矿进行堆筑坝体的情况，或者由于采场有大量的剥离料（废石）可用于堆筑坝体，同时尾矿坝的一部分作为采场剥离料的堆存场地。

通常情况下，初期坝是在矿山建设时，由施工单位负责修筑的；而后期尾矿堆积坝多由生产单位在生产运行过程中逐年修筑的。因此，在设计中，不但要选择合理的初期坝坝型，而同时必须根据尾矿特性、坝址的地形、工程地质条件、气候条件、地震烈度、施工条件，以及生产工艺特点等因素，做好尾矿坝的整体坝型的设计工作，以确保整体尾矿坝的稳定与安全。

应当说明的是，尾矿设施工程必须与矿山建设中主体工程同时设计、同时施工、同时投入运行。

39.2 初期坝

初期坝作为整体尾矿坝的一个组成部分，应具有较好的透水性，一般作为整体尾矿坝的排水体。它有利于尾矿堆积体的排水固结，降低尾矿堆积体内的内浸润线高度。同时，还要兼顾当地坝材、施工条件以及经济状况等因素。

39.2.1 坝址选择原则

初期坝坝址选择原则是：

（1）坝轴线长度尽量短，初期筑坝工程量少，后期尾矿堆积坝工程量少。

（2）两岸岸坡稳定，坝基处理简单，并尽量避开不良工程地质条件（如溶洞、泉眼、淤泥、活动断层等）。

（3）坝高度低，获得的相应库容量大。

39.2.2 初期坝高的确定

初期坝高度应根据以下原则确定：

（1）初期坝所形成的初期库容能满足选矿厂初期生产规模下半年到一年期间生产所产出的尾矿量。

（2）具有一定的调洪库容量。

(3) 应具有一定的澄清水域或满足澄清水所需的澄清距离要求。

控制水位标高,按以下公式计算确定:

$$H_k = H - e - h_1 - h_2 \tag{39-1}$$

式中 H_k——控制水位标高,m;

H——初期坝坝顶标高,m;

e——安全超高,m;

h_1——尾矿库调洪高度,m,由调洪演算确定;

h_2——尾矿回水的调节高度,m,当需用尾矿库进行径流调节时由水量平衡计算确定(见图39-5)。

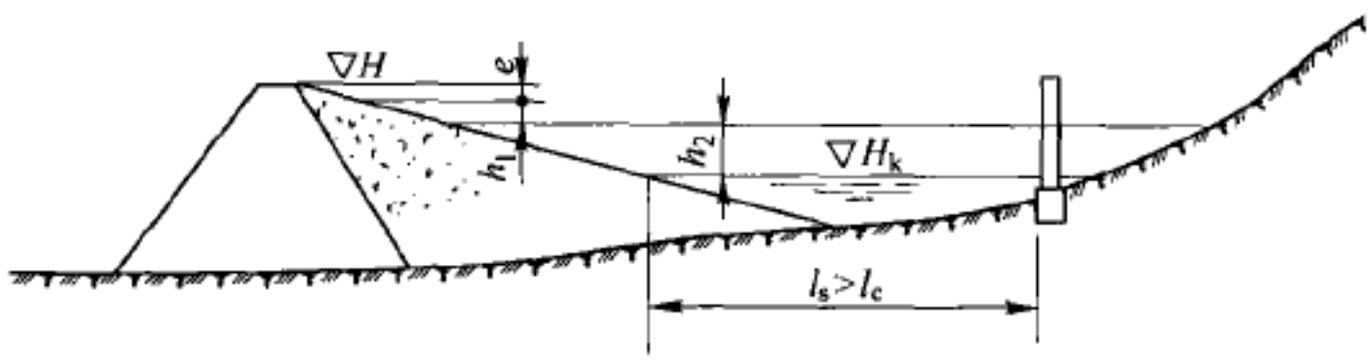


图39-5 初期坝坝高确定示意图

(4) 安全超高(见表39-1)。

表39-1 安全超高

坝体级别	设计/m	校核/m	
		山区、丘陵区	平原、滨海区
1	1.5	0.7	1.0
2	1.0	0.5	0.7
3	0.7	0.4	0.5
4.5	0.5	0.3	0.3

39.2.3 坝体工程量估算

将坝体纵断面(河谷)(见图39-6)形状简化为抛物线形或梯形,按下面公式计算:

对于抛物线形河谷断面:

$$V = \frac{2}{3}(b + 0.8m\ H_1)LH_1 \tag{39-2}$$

对于梯形河谷断面:

$$V = \frac{1}{2}(b + mkH_1)(L + l)H_1 \tag{39-3}$$

式中 V——坝体工程量,m^3;

L, l——分别为河谷横断面上、下底宽,m;

H_1——坝高,m;

b——坝顶宽度,m;

m——内外坡度系数平均值,$m = \frac{m_1 + m_2}{2}$;

k——系数,查表39-2。

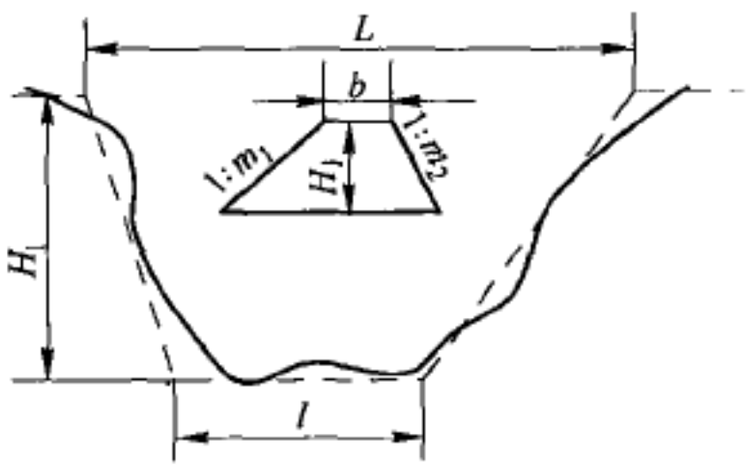


图39-6 河谷横断面概图

表 39-2 系数 k

l/L	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
k	0.67	0.73	0.78	0.82	0.86	0.89	0.92	0.94	0.96	0.98	1.00

39.2.4 透水堆石坝

透水堆石坝由堆石体、上游面反滤层及保护层所组成，它可降低尾矿堆积坝体内浸润线，加速尾矿堆积体的排水固结，有利于尾矿堆积体的稳定。

39.2.4.1 对坝材的材质要求

一般花岗岩、正长岩、辉长岩、闪长岩、辉绿岩、安山岩、石英岩、硅质砂岩、石灰岩等均可用于筑坝。筑坝材质根据坝体的不同部位，可有不同的要求。

对于浸润线以下部位的材质要求为：

(1) 坝体高度大于 15 m 以上的石材，极限、抗压强度一般要求大于 40 MPa。

(2) 石料块度依施工条件确定，但堆石体中小于 2 cm 的应不超过5%，而且石块长短边长度之比小于 3 ~4，最小边长大于 0.2 m。

(3) 软化系数不小于 0.8。

(4) 堆石体孔隙率，坝高 $H \leqslant 15$ m 时，孔隙率不大于 40%；$H > 15$ m 时，孔隙率不大于 35%。

39.2.4.2 坝体构造

堆石坝顶宽度应根据施工条件及交通条件确定，一般情况下高坝坝顶宽度为 10 ~ 15 m；中、低坝坝顶宽度为 5 ~10 m。

坝顶面应有 1% 的排水坡。坝体下游坡一般为 1∶2 ~ 1∶1.75；上游坡(内坡)为 1∶2 ~ 1∶1.6，但不陡于 1∶1.5；每 15 m 高度左右设置宽度 2 m 的马道。

39.2.4.3 反滤层

反滤层是透水坝的重要组成部分，是确保尾矿不泄漏且同时要达到尾矿排水效果的工程措施。目前，大都采用涤纶土工布反滤层，为保证排渗效果，在反滤层前(上游)设置砂粒过滤层或土工格网保护。

39.2.4.4 护面

为防止暴雨对坝面的冲蚀，一般在堆石坝的上、下游坝坡面及坝顶均设置干砌石护坡，块石粒度大小依施工条件确定，一般厚度不小于 0.3 m。

39.2.4.5 踏步

为便于人员通行，在坝外坡面设踏步，宽度不小于 0.6 m，阶高 0.15 ~0.2 m。

39.2.4.6 砂砾料坝及渣料坝

由于矿山开采中将剥离大量废石，若采场与坝址距离较近时，应优先采用废石筑坝，以节省坝材开采费用。主要坝型为均质渣料坝。在砂砾料极为丰富的地区可采用砂砾料筑坝。其构造要求可参照土坝的相关规定。

39.3 后期坝

尾矿后期坝大多数采用上游法水力冲填筑坝，后期坝的筑坝要求如下。

39.3.1 坝体平均坡度

坝外坡的平均坡度是控制坝体稳定的重要指标，一般控制外坡平均坡度在1:4～1:6之间，每次子坝堆筑高度2 m左右，每次库内放矿堆平之后，在新的尾矿冲积滩上继续堆筑子坝，形成堆筑子坝再次排放尾矿，再次堆筑子坝，如此反复循环，坝体逐步升高。

39.3.2 坝体排渗

尾矿堆积坝的坝体排渗是关系到坝体的堆筑强度及稳定的重要设施。一般在坝体放矿过程中埋设排渗系统(包括垂直及水平排渗系统)，将尾矿堆积体中的水排至下游。堆坝体将得到有效排水，从而达到固结、提高坝体抗剪强度的目的，有利于提高堆积坝体的稳定性。

39.3.3 外坡面排水

坝外坡面在每层子坝脚处设一水平排水沟，在坡面每隔15～20 m设置坡面垂直排水沟。该竖向排水沟与横向排水沟相连接，并与坝坡面和岸坡间的排水沟相连接形成坝面排水网络，以防暴雨水流冲蚀坡面。

39.3.4 库内冲积滩(坡)

在尾矿排放过程中，在尾矿库内形成水上冲积滩、水下沉积滩以及库区尾部的尾矿泥浆淤积区3个部分(见图39-7)，坝体外坡稳定的主要部分为冲积区(坝壳)，一般冲积滩长度应不小于50～80 m，平均坡度一般依尾矿粒度、矿石性质、放矿方式及流量等差异而有所不同。

依照对尾矿库的实测资料，各不同区域尾矿粒级分布见表39-3。

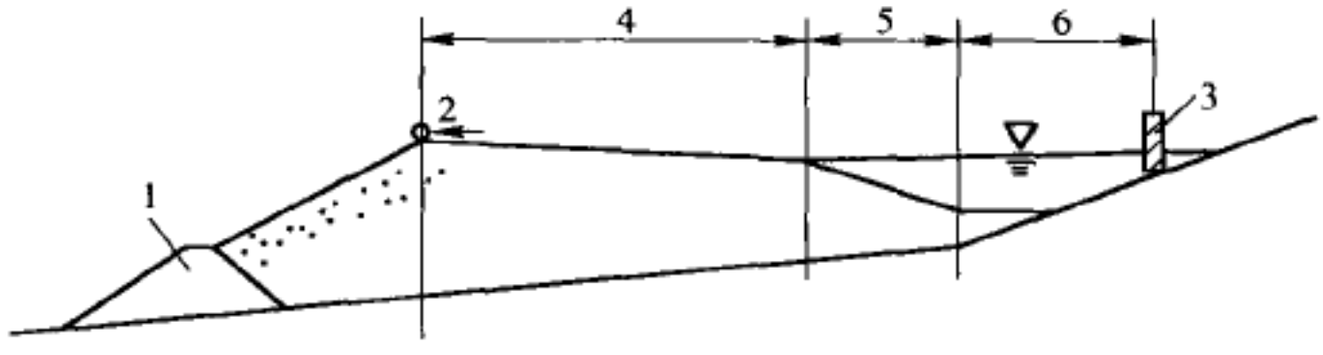


图39-7 库内尾矿沉积示意图

1—初期坝；2—放矿；3—排水井；4—冲积滩；5—沉积滩；6—尾矿泥浆淤积区

表39-3 各不同区域尾矿粒级分布

区 域	冲积滩	沉积滩	泥浆淤积区
尾矿粒级范围/mm	>0.037	0.037～0.019	<0.019
平均坡度范围/%	1.0～3.5	2～10	0.2～0.5

39.3.5 坝体稳定性分析

尾矿堆积坝的主要构成为冲积滩(坝壳区)。堆积体由于是选矿作业中所产出的尾矿，

这一区域尾矿土质类型为尾粉砂或尾粉土，颗粒大小比较均匀（一般不均匀系数 $\eta<20$），相对含泥量少。在自然放矿条件下，相对密度为 0.4～0.55，比较松散。因此，坝体稳定分析中应包括以下三个部分：

（1）渗流稳定。尾矿堆积坝体内的渗流稳定包括坝坡出逸比降及坝基表面出逸比降均应小于坝材（尾矿）允许渗流比降（一般安全系数为 1.5～2.0）以及通过坝体与坝基的渗流量。

（2）液化稳定。在地震设防区内，发生地震时，饱含水的尾矿因地震作用而发生液化现象。

为了防止在地震发生时产生液化，要求尾矿堆积坝体具有一定的抗液化能力，其主要措施为：1）提高尾矿堆积体相对密度。在发生地震时，相对密度大于表 39-4 中所列数值时，将不会发生液化。2）降低浸润线。要降低尾矿堆积坝体内浸润线，使浸润线以上非饱和区有一定的覆盖压力，以确保地震发生时不会产生液化。其浸润线应低于坝坡面以下的深度，见表 39-5。

表 39-4 不产生液化的相对密度

地震烈度	相对密度	临界标贯击数
7	0.7	6
8	0.75	10
9	0.85	16

表 39-5 浸润线应位于坝坡面以下的深度

地震烈度	有效覆盖压力/kPa	浸润线应低于坝坡面以下的深度/m
7	100	7
8	150	10
9	200	14

注：尾矿干密度按 1.5 t/m^3 计。

（3）坝坡抗滑稳定。尾矿堆积坝体边坡稳定主要是对尾矿堆积坝外坝进行稳定性分析。

尾矿堆积体坝材质为均匀的尾粉砂或尾粉土类土质。坝坡抗滑稳定最小安全系数见表 39-6。

表 39-6 坝坡抗滑稳定最小安全系数

运行条件	坝体等级			
	1	2	3	4,5
正常运行	1.30	1.25	1.20	1.15
洪水运行	1.20	1.15	1.10	1.05
非正常运行	1.10	1.05	1.05	1.00

在高阶设计中，由于尾矿堆积坝尚未堆筑，其尾矿物理力学性能指标参数尚未取得，可参照表 39-7 中数值，待生产运行中取得了相应参数后再进行稳定性复核。

表 39-7 尾矿物理力学性能指标

性 能	1	2	3	平均值
干密度/g·cm^{-3}	1.3~1.4	1.4~1.5	1.5~1.6	
平均粒径 d_p/mm	0.0753	0.0850	0.0854	0.0850
干密度/g·cm^{-3}	1.372	1.444	1.570	1.485
矿石相对密度	2.835	2.920	3.070	2.906
孔隙比 e	1.054	1.032	0.965	0.980
内摩擦角 φ/(°)	28°45′	31°45′	36°15′	32°45′
凝聚力 c/kPa	31.1	28.8	18.8	27.5

40 尾矿库排水(洪)构筑物

40.1 防洪标准

尾矿库的防洪标准应根据构筑物等别、使用年限,以及下游情况等条件综合确定。

当库容或坝高偏于该等别下限值时,尾矿库使用年限短或失事后不会对下游造成严重危害时可取下限值,反之应取上限值。

尾矿库防洪标准见表 40-1。

表 40-1 尾矿库防洪标准

尾矿库等别	洪水重现期/年	
	初 期	中、后期
一	100 ~ 200	1000 ~ 2000
二		500 ~ 1000
三	50 ~ 100	200 ~ 500
四	30 ~ 50	100 ~ 200
五	20 ~ 30	50 ~ 100

40.2 排水(洪)构筑物

尾矿库排水(洪)方式应根据地形、地质条件、洪水(洪峰流量及洪水总量)调洪、回水方式、操作条件以及使用年限等因素,经技术比较确定。通常采用井 - 洞(隧洞)或井 - 管方式,有条件时亦可采用溢洪道或截洪沟排水(洪)方式。当采用截洪沟排水(洪)方式时,应考虑一旦截洪沟失效、洪水入库时的紧急泄流措施。

对于一等、二等尾矿库及特别复杂的排水(洪)构筑物类型及尺寸,除根据水力计算确定外,应通过水工模型试验论证。

40.2.1 洪水计算

洪水计算的任务是确定洪峰流量、洪水总量和洪水过程线,以供尾矿库排洪计算之用。

40.2.1.1 洪峰流量

一般情况尾矿库汇水面积均较小,属于特小汇水面积。通常情况下无直接径流资料,大多数是根据地区降水资料进行整理计算推求,有条件时应以现场的洪水痕迹所得的流量进行验证。这是因为理论计算中相关参数的取值误差较大,而现场实测数据,只要测定准确,相对误差较小。

通常理论计算方法采用简化推理公式：

$$Q_P = \frac{A(S_P F)^B}{\left(\frac{L}{mJ^{\frac{1}{3}}}\right)^C} - D\mu F \tag{40-1}$$

式中 Q_P——设计频率 P 的洪峰流量，m^3/s；

S_P——设计频率 P 的暴雨雨力，mm/h；

F——坝址以上的汇水面积，km^2；

L——由坝址至分水岭间的主河槽长度，km；

m——汇流参数；

J——主河槽的平均坡降；

μ——产流历时内流域平均入渗率，mm/h；

A, B, C, D——最大洪峰流量计算系数，可根据 n 值由表40-2查得。

表40-2 最大洪峰流量计算系(指)数

n	0.50	0.52	0.54	0.56	0.58	0.60	0.62	0.64	0.66	0.68	0.70	0.72	0.74	0.76	0.78	0.80
$A=\left(\frac{1}{3.6}\right)^{\frac{4(1-n)}{4-n}}$	0.481	0.493	0.506	0.519	0.533	0.547	0.562	0.578	0.594	0.610	0.628	0.646	0.665	0.684	0.705	0.726
$B=\frac{4}{4-n}$	1.143	1.15	1.155	1.163	1.168	1.176	1.183	1.190	1.197	1.206	1.212	1.219	1.225	1.235	1.243	1.250
$C=\frac{4n}{4-n}$	0.572	0.598	0.624	0.652	0.678	0.707	0.734	0.763	0.791	0.818	0.848	0.378	0.908	0.938	0.968	1.00
$D=\frac{1}{3.6}\times\frac{4}{4-n}$	0.318	0.319	0.321	0.323	0.325	0.327	0.329	0.331	0.333	0.335	0.337	0.339	0.341	0.343	0.345	0.347

n 为暴雨递减指数：$\tau \leqslant 1$ h 时，取 $n = n_1$；$\tau > 1$ h 时，取 $n = n_2$（n_1、n_2 由当地水文手册中查取）。τ 为流域汇流历时，h；计算公式为：

$$\tau = 0.278 \frac{L}{mJ^{1/3}Q^{1/4}}$$

具体计算步骤如下：

先取 $n = n_1$，查出 A、B、C、D 参数，确定出 S_P、m、μ、J 代入公式计算 Q_P，然后代入公式计算 τ。若 $\tau \leqslant 1$ h，$Q = Q_P$ 即为所求；若 $\tau > 1$ h，则取 $n = n_2$ 进行计算。

公式40-1中设计频率 P 的暴雨雨力 S_P 根据下式计算：

$$S_P = \frac{H_{24P}}{24^{1-n_2}}$$

式中 H_{24P}——频率 P 的24 h降水量，mm，$H_{24P} = K_P \overline{H}_{24}$；

K_P——模比系数；

$\overline{H}_{24}$——年最大24 h降雨量均值，mm，由当地水文手册查取；

n_2——暴雨递减指数（由于 $t = 24\text{ h} > 1\text{ h}$，故取 $n = n_2$）。

公式40-1中，m 值的确定除与河床及山坡糙率、断面形状等因素有关外，还与流量形成的其他一些因素有关，对流量影响较大，设计中应尽可能从当地水文手册中查取，若无此资料时，可参见表40-3。

表 40-3 汇流参数 m 值

流域河道情况	m		
	$\theta=1\sim30$	$\theta=30\sim100$	$\theta=100\sim400$
周期性水流陡涨陡落,宽浅型河道,河床为粗砾石,流域内植被覆盖,黄土沟壑地区,洪水期挟带大量泥砂	0.8~1.2	1.2~1.4	1.4~1.7
周期性或经常性水流,河床为卵石,有滩地,并长有杂草,流域内多为灌木或田地	0.7~1.0	1.0~1.2	1.2~1.4
雨量丰沛湿润地区,河床有山区型卵石、砾石,河槽流域内植被覆盖较好或多为水稻	0.6~0.9	0.9~1.1	1.1~1.2

注:$\theta=L/J^{\frac{1}{3}}$,J 按主河床平均坡降(加权平均)计算;L 为主河道长度(由坝址到分水岭),m。

公式 40-1 中,入渗率 μ 按下式计算:

$$\mu=X\left(\frac{S_P}{h_R n_2}\right)^Y$$

式中 X,Y——计算系数,由 n_2 查表 40-4 取值;

h_R——历时 t_R 主雨峰产生的径流深,mm,可由当地水文图集查取,若无此资料时,可按公式计算 $h_R=h_{R24}=\alpha_{24}H_{24P}$;

α_{24}——历时 24 h 降雨径流系数。

表 40-4 μ 值计算系数

n_2	0.5	0.52	0.54	0.56	0.58	0.60	0.62	0.64	0.66	0.68	0.70	0.72	0.74	0.76	0.78	0.80
$X=(1-n)n^{\frac{n}{1-n}}$	0.25	0.234	0.223	0.211	0.198	0.186	0.174	0.163	0.152	0.141	0.131	0.12	0.11	0.101	0.091	0.082
$Y=\frac{1}{1-n}$	2.0	2.084	2.173	2.272	2.38	2.5	2.632	2.778	2.94	3.125	3.333	3.572	3.845	4.163	4.55	5.00

计算 μ 值后,按下式复核:

$$t_c=\left[(1-n_2)\frac{S_P}{\mu}\right]^{1/n_2}\leqslant t_R=24\ \text{h}$$

若满足上式,计算的 μ 值即为所求。若 $t_c\geqslant t_R=24$ h,则按下式修正 μ 值:

$$\mu=(1-\alpha_{24})\frac{H_{24P}}{24}$$

也可以参照表 40-5、表 40-6 取值。

表 40-5 土壤入渗率 μ 值(一)

土壤名称	μ/mm·min^{-1}
黏土及沃黏土	0.1~0.3
施肥很多的土壤	0.3~0.6
黏土性的灰色土	0.5~0.6
次黏土,次黏土性黑土,浅栗色、褐色土壤,施肥不多的土壤	0.4~0.8
肥沃黑土	0.5~0.8
普通黑土	0.6~1.0
深栗色及栗色土壤	0.7~1.1
次砂土、次砂性的黑土,浅栗色土、栗色土	1.0~1.5
细砂(不能被风吹扬的)	2.0~2.5
细砂(能被风吹扬的)	3.0~5.0

表 40-6 土壤入渗率 μ 值(二)

土壤类别		黏 土	砂质黏土	黏质砂土	粉砂壤土	砂 土
含砂率/% 含黏率/%		5~15 60~30	15~35 30~15	35~65 3~15	65~85 <3	>85
μ/mm·min^{-1}	一般地区 干旱地区	0.18 0.24	0.24 0.31	0.31 0.40	0.40 0.53	0.66
μ/mm·h^{-1}	一般地区 干旱地区	0.57 0.76	0.76 0.98	0.98 1.26	1.26 1.67	2.08

40.2.1.2 洪水总量

洪水总量一般可按下式计算:

$$W_{tP} = 1000\alpha_t H_{tP} F \tag{40-2}$$

式中 W_{tP}——历时 t、频率 P 的洪水总量,m^3;

α_t——与历时值相应的洪量径流系数 α_{24},见表 40-7;

H_{tP}——历时 t、频率 P 的降雨量,mm;

F——汇水面积,km^2。

表 40-7 径流系数 α_{24}

地 区	山 区					丘 陵 区				
H_{24}	100~200	200~300	300~400	400~500	>500	200~300	300~400	300~400	400~500	>500
黏土类	0.65~0.8	0.3~0.85	0.85~0.9	0.9~0.95	>0.95	0.6~0.75	0.75~0.8	0.8~0.85	0.85~0.9	>0.9
壤土类	0.55~0.7	0.7~0.75	0.75~0.8	0.8~0.85	>0.85	0.3~0.55	0.55~0.65	0.65~0.7	0.7~0.75	>0.75
砂壤土类	0.4~0.6	0.6~0.7	0.7~0.75	0.75~0.8	>0.8	0.15~0.35	0.35~0.5	0.5~0.6	0.6~0.7	>0.7

40.2.1.3 洪水过程线

概化多峰三角形过程线能反映出暴雨洪水的特点,一般可由地区水文手册查取,多采用典型的降雨过程线(两者参数为相近),一般多将主峰向前推移以偏安全。

40.2.1.4 调洪计算

由于尾矿库一般汇水面积较小,而且调洪能力有限,通常将洪水过程线简化为三角形,而排水过程视为直线关系,通常按下式计算:

$$q = Q_P\left(1 - \frac{V_t}{W_P}\right) \tag{40-3}$$

式中 q——需要排水构筑物的泄流量,m^3/s;

Q_P——设计频率 P 的洪峰流量,m^3/s;

V_t——调洪库容,m^3;

W_P——频率 P 的一次洪水量,m^3。

通常情况下,排水(洪)构筑物断面宜按正常(设计)洪水作为控制条件,且不产生有压流与无压流交替的工作状态。当压力流状态泄流时,其排水设施接头处止水应满足工作压力需求。

排水(洪)隧洞(管)中的最大流速应不大于壁材的允许冲刷流速。

排水(洪)构筑物的基础应尽量设置在工程地质条件均一的基础上,当无法达到均一地基时,应采用地基的工程处理措施。

排水(洪)构筑物的进水口位置根据地形、澄清水质条件,以及坝体安全超高、最小冲积滩长度等因素确定。考虑到工程维护及检修条件,排水(洪)管径不宜小于1.2 m(小型工程不宜小于0.8 m),排水隧洞净高不宜小于1.8 m。

排水(洪)构筑物出口处是否设置消能设施,视出口地形、地质条件而定。

考虑到地基及气候条件,排水(洪)构筑物管线上每6~15 m设伸缩缝(沉降缝)一道,遇有岩性变化或与其他构筑物连接处应增设沉降缝,并在缝内设橡胶止水带防水。

排水(洪)构筑物通过坝体地段时,其上部应覆盖厚度不小于1.5~2.0 m的保护层,以防止上部坝体填筑时对构筑物的冲击。

井-管式排水系统布置示意图见图40-1。

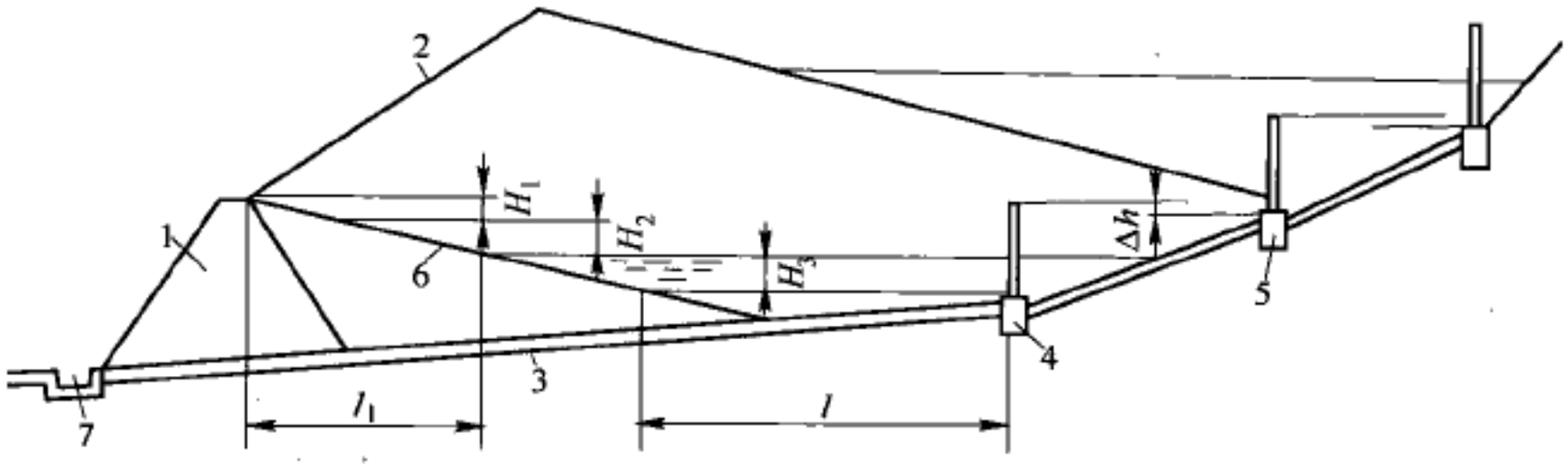


图40-1　井-管式排水系统布置示意图

1—初期坝;2—堆积坝;3—排水管;4,5—排水井;6—冲积坡;7—消力池

在尾矿库内排水(洪)构筑物上或醒目位置上要设立水位标尺,其标高应与库区运行标高相一致。

40.2.2　排水(洪)构筑物水力计算

排水(洪)构筑物的水力计算可分为三种状态(以井-隧式为主):当水头较小时,即井内水位低于入口时,为自由泄流;当水位升高,井内充满水而隧洞(或管)内尚未满流时,泄流量受排水隧洞(或管)入口控制,此时为半压力流;当排水(洪)隧洞(或管)呈满流时,为压力流。

框架式排水井各种状态的泄流计算见表40-8。

表40-8　井-隧洞(管)式排水系统泄流量计算

框架式井	自由泄流 (1)水位未淹没框架圈梁时 (2)水位淹没圈梁时 (3)水位淹没井口时	$Q_c = n_c m \varepsilon b_c \sqrt{2g} H_y^{1.5}$ $Q_d = Q_h = Q_1 + Q_2$　　(Q_1 按方孔公式计算) $Q_e = \phi \omega_s \sqrt{2gH_j}$ $\phi = \dfrac{1}{\sqrt{1 + \xi_4 + \xi_5 f_6^2}}$
	半压力流	$Q = \phi F_s \sqrt{2gH}$ $\phi = \dfrac{1}{\sqrt{1 + \lambda_j \dfrac{l}{d} f_2^2 + \xi_2 + \xi_3 f_1^2 + \xi_4 f_1^2 + \xi_5 f_7^2}}$

续表 40-8

框架式井	压力流	$Q=\mu F_x\sqrt{2gH_z}$ $\mu=\dfrac{1}{\sqrt{1+\sum\lambda_g\dfrac{L}{D}f_3^2+\sum\xi f_3^2+\xi_2 f_9^2+\xi_3 f_3^2+\xi_4 f_5^2+\xi_5 f_8}}$

注：n_c——同一个断面上排水口的个数；

m——堰流系数；

ε——侧向收缩系数；

b_c——一个排水口的宽度，m；

H——计算水头，库水位与排水管入口断面中心标高之差，m；

H_z——计算水头，库水位与排水管下游出口断面中心标高之差，当下游有水时为库水位与下游水位的高差，m；

H_y——溢流堰泄流水头，m；

H_j——井口泄流水头，m；

ϕ——流速系数；

λ_j——排水井沿程水头损失系数；

λ_g——排水管沿程水头损失系数；

d——净孔间距；

μ——淹没系数；

ω_s——井口水流收缩断面面积，m^2，$\omega_s=\varepsilon b\omega_j$；

ω_j——排水井井筒横断面面积，m^2；

ω——井中水深范围内的总面积，m^2；

ω_1——框架立柱和圈梁之间过水净空总面积，m^2；

F_s——排水管入口水流收缩断面面积，m^2，$F_s=\varepsilon bF_c$；

F_c——排水管主口断面面积，m^2；

F_x——排水管下游出口断面面积，m^2；

F_g——排水管计算管段断面面积，m^2；

$f_1=F_s/\omega_j$；$f_2=F_s/\omega$；$f_3=F_x/F_g$；$f_4=F_x/\omega$；$f_5=F_x/\omega_j$；$f_6=\omega_s/\omega_1$；$f_7=F_s/\omega_0$；$f_8=F_x/\omega_0$；$f_9=F_x/F_c$；

ξ——排水管线上的局部水头损失系数，包括转角、分叉、断面变化等；

ξ_2——排水管入口局部水头损失系数，直角入口 $\xi_2=0.5$，圆角或斜角入口 $\xi_2=0.2\sim0.25$，喇叭口 $\xi_2=0.1\sim0.2$；

ξ_3——排水井中水流转向局部水头损失系数；

ξ_4——排水井进口局部水头损失系数；

ξ_5——框架局部水头损失系数。

对尾矿库排水(洪)系统，排水隧洞(或管)充满度小于0.85时，一般通气良好的情况下为无压流。

为防止高速流状态下产生气蚀(负压)，通常在井柱上设通气管直达隧洞顶部(或管顶)以消除负压影响。同时，应提高壁面材料的强度或增设防冲蚀护面。

40.2.3 侧槽式溢洪道水力计算

侧槽式溢洪道一般由溢流堰、侧槽、泄水道及消能设施所组成，其各部分水力计算分述如下。

40.2.3.1 溢流堰水力计算

溢流堰一般做成实用断面堰(折线式或圆角式)，其泄流量可按下式计算：

$$Q=\varepsilon mB\sqrt{2g}H^{1.5} \tag{40-4}$$

式中 Q——泄流量，m^3/s；

ε——侧向收缩系数 $\varepsilon=1-0.2\xi_k\dfrac{H}{B}$；

ξ_k——系数(见表40-9)；

m——实用堰流量系数，$m=0.36+0.1\left(\dfrac{2.5-\dfrac{\delta}{H}}{1+\dfrac{2\delta}{H}}\right)$；

B——堰长，m；

H——堰上水头，m；

δ——堰顶计算宽度，m。

表40-9　系数ξ_k，ξ_0

闸墩头部形状	ξ_k	ξ_0
矩　形	1.00	0.80
90°尖角折线形	0.70	0.45
圆　形	0.70	0.45
90°尖角流线形	0.40	0.25

侧槽溢流堰示意图见图40-2。

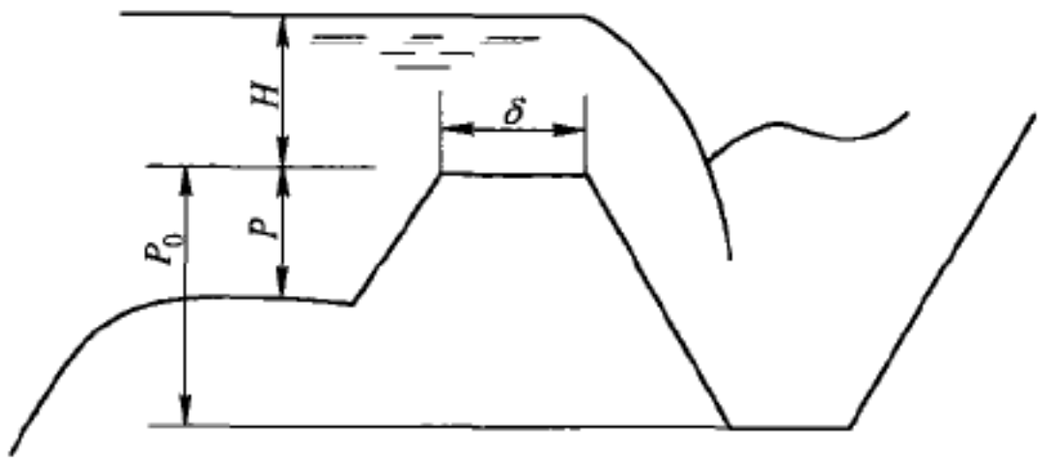


图40-2　侧槽溢流堰示意图

40.2.3.2　侧槽水力计算

A　侧槽平面尺寸的确定

侧槽内的流量自槽首向下游逐渐增大，故侧槽宽度亦应与之相应逐渐加大。侧槽末端宽度b_m，可根据地形、地质条件结合经验预先假定；槽首宽度可取为：

$$b_s=\left(\frac{1}{5}\sim\frac{1}{6}\right)b_m$$

B　槽首水深的确定

已知过渡断面水深h_g，槽首水深h_s可由图40-3求出。

图40-3是根据边墙平行、有底坡的侧槽求得的。图中v_g、h_g为过渡断面的流速和水深；i_0为侧槽底坡度；B为堰长。

C　各计算断面处的水深确定

由图40-4的几何关系可得：

$$\Delta y_{1-2}=h_1-h_2+i_0\Delta x \tag{40-5}$$

式中　Δy_{1-2}——计算断面1和2的水面差，m；

h_1，h_2——分别为计算断面1和2的水深，m；

i_0——槽底纵坡；

Δx——计算断面1和2的水平距离，m。

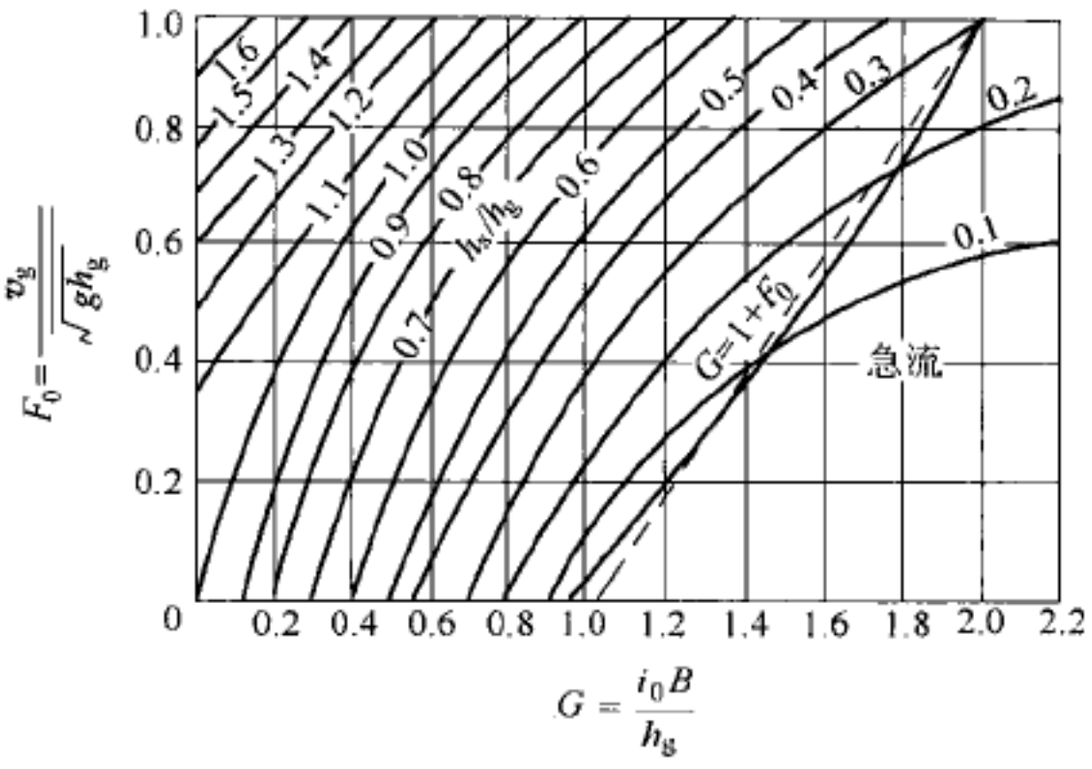


图40-3 $\frac{h_s}{h_g}$曲线图

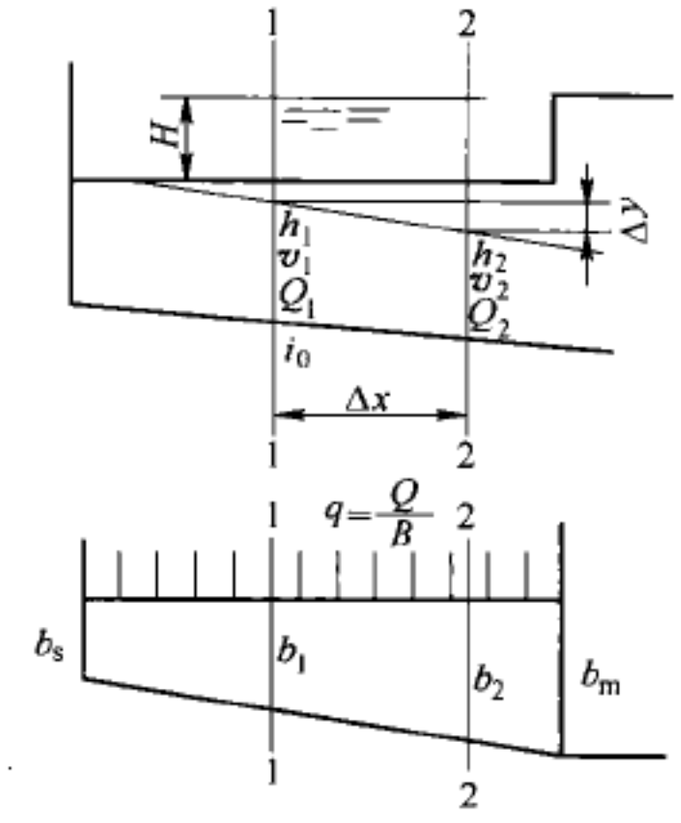


图40-4 侧槽水力计算图

D 保证堰不被淹没的条件

以设计最大洪水位时溢洪道通过的最大流量为依据选择侧槽尺寸，使侧槽尺寸满足$Q_R=Q_{max}$，$\sigma_R=0.5H$（见图40-5）的要求，则在其他流量时，侧槽均可呈不淹没泄流，安全泄洪即可得到保证。

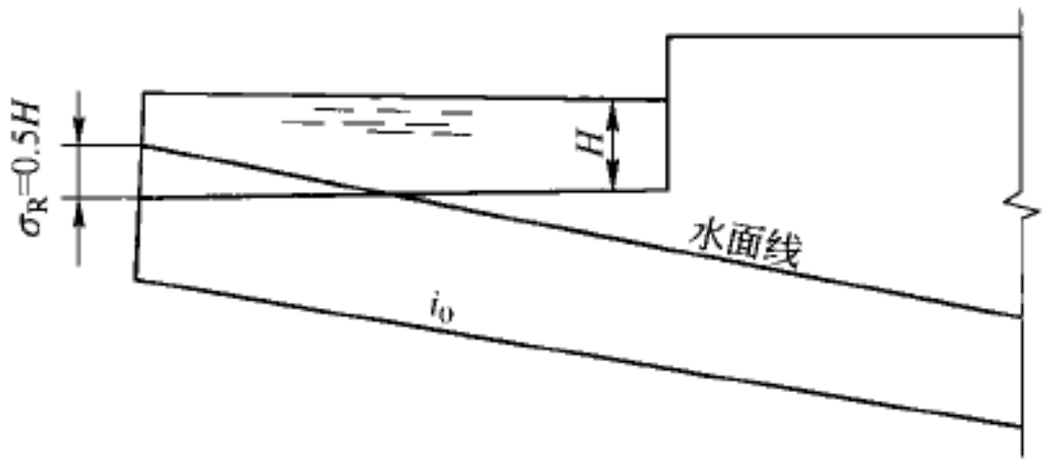


图40-5 侧槽不被淹没的条件图

E 侧槽内最大底流速确定

试验表明，在侧槽末端由于水流紊乱，沿轴线方向往往测不出多大底流速，有时甚至出现负值，而沿垂直轴线方向反而出现较大的底流速，设计中应以此流速v_d作为选择衬砌材料的依据。

$$v_d=\phi\sqrt{2g(P_0+H)} \tag{40-6}$$

式中 ϕ——流速系数，可取$\phi=0.6\sim0.7$；

P_0——侧槽末端槽底至堰顶的高差，m；

H——相当于$Q_{max}=Q_R$时的堰上水头，m。

40.2.3.3 泄水道水力计算

一般工程泄水道多为陡槽（$i>i_k$）。一般陡槽由进口段、陡坡段和出口段所组成。进口段用于连接侧槽和陡坡段，保证其上游水位变化不大；多为矩形、梯形断面，其宽度与进口宽

相同,坡度依地形条件确定。

正常水深计算:

(1) 对于任意断面的渠道正常水深 h_0,可按下式求解:

$$\frac{Q}{\sqrt{i}} = \omega_0 C_0 \sqrt{R_0} = \omega_0 \frac{1}{n} R_0^{y+0.5} \tag{40-7}$$

式中　Q——流量,m^3/s;

ω_0——管渠的过水断面面积,m^2,$\omega_0 = \alpha r^2$,不同充满高度的 α 值由表 40-10 查取;

C_0——谢才系数;

R_0——管渠过水断面的水力半径,m,$R_0 = \beta r$,不同充满高度的 β 值由表 40-10 查取;

n——管渠的粗糙系数;

y——水力指数,$y = 2.5\sqrt{n} - 0.13 - 0.75\sqrt{R}(\sqrt{n} - 0.1)$,近似计算可取为 $R \leqslant 1$ 时 $y = 1.5\sqrt{n}$,$R > 1$ 时 $y = 1.3\sqrt{n}$;

i——管渠坡度。

表 40-10 中,各种类型断面示意图见图 40-6。

表 40-10　α、β 值

$\frac{H}{r}$	断面形式									
	马蹄形				圆拱直墙形				圆形	
	$R_B = 2r$		$R_B = 3r$		平底		弧形底			
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
2.40							4.257	0.557		
2.30							4.193	0.623		
2.20							4.094	0.644		
2.10							3.962	0.655		
2.00	3.317	0.507	3.389	0.507	3.456	0.505	3.810	0.658	3.141	0.500
1.90	3.258	0.578	3.330	0.576	3.398	0.572	3.643	0.656	3.082	0.572
1.80	3.153	0.600	3.225	0.598	3.293	0.593	3.464	0.651	2.978	0.595
1.70	3.021	0.611	3.094	0.608	3.161	0.602	3.277	0.641	2.846	0.606
1.60	2.870	0.613	2.942	0.610	3.009	0.604	3.084	0.629	2.694	0.608
1.50	2.703	0.608	2.775	0.605	2.842	0.599	2.886	0.613	2.527	0.603
1.40	2.524	0.598	2.596	0.595	2.644	0.589	2.686	0.597	2.348	0.592
1.30	2.337	0.584	2.409	0.581	2.477	0.575	2.486	0.578	2.161	0.576
1.20	2.143	0.564	2.216	0.562	2.283	0.557	2.286	0.558	1.968	0.555
1.10	1.946	0.541	2.018	0.540	2.085	0.535	2.086	0.535	1.770	0.530
1.00	1.746	0.514	1.818	0.514	1.886	0.510	1.886	0.510	1.570	0.500
0.90	1.546	0.484	1.618	0.485	1.686	0.482	1.686	0.482	1.371	0.466
0.80	1.348	0.450	1.419	0.452	1.486	0.451	1.486	0.450	1.173	0.428
0.70	1.150	0.412	1.222	0.416	1.286	0.415	1.286	0.415	0.979	0.386
0.60	0.957	0.370	1.025	0.375	1.086	0.375	1.086	0.375	0.792	0.341
0.50	0.767	0.322	0.832	0.329	0.886	0.328	0.886	0.328	0.614	0.293
0.40	0.583	0.268	0.643	0.276	0.686	0.274	0.686	0.274	0.447	0.241
0.30	0.404	0.205	0.456	0.215	0.486	0.211	0.486	0.211	0.295	0.185
0.20	0.233	0.133	0.276	0.144	0.286	0.136	0.286	0.136	0.163	0.127

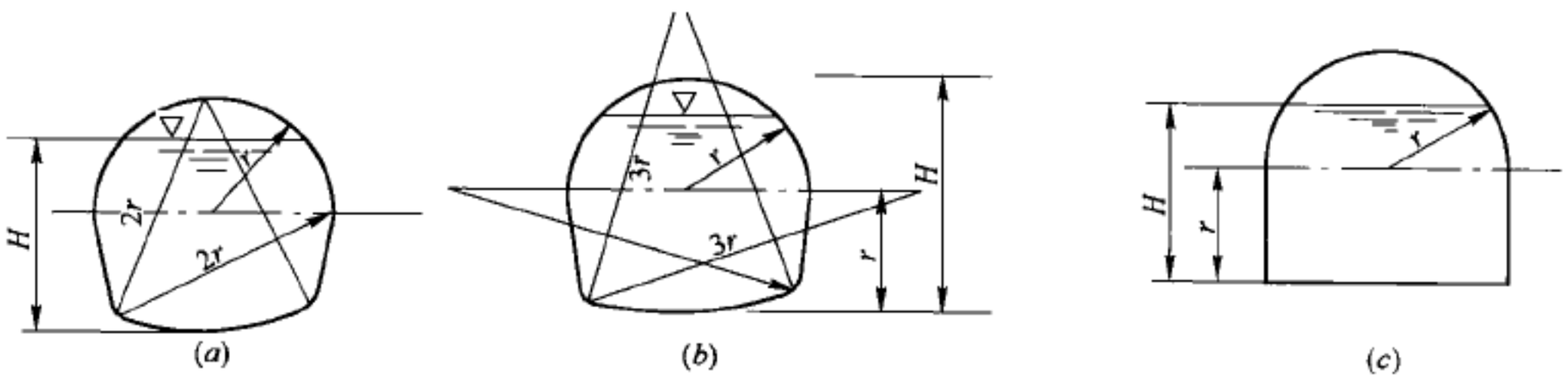


图 40-6 各种类型断面示意图

(a) $R_B=2r$,马蹄形;(b) $R_B=3r$,马蹄形;(c) 平底圆拱直墙形;(d) 弧底圆拱直墙形;(e) 圆形

马蹄形、圆拱直墙形和圆形断面正常水深 h_0 计算系数 K 值见表 40-11。

表 40-11 马蹄形、圆拱直墙形和圆形断面正常水深 h_0 计算系数 K 值

$\frac{h_0}{r}$	断面形式				
	马蹄形		圆拱直墙		圆形
	$R_B=2r$	$R_B=3r$	平底	弧形底	
2.4				2.882	
2.3				3.060	
2.2				3.050	
2.1				2.987	
2.0	2.106	2.152	2.191	2.880	1.979
1.9	2.258	2.307	2.341	2.750	2.123
1.8	2.242	2.287	2.322	2.601	2.105
1.7	2.175	2.218	2.251	2.435	2.038
1.6	2.069	2.115	2.148	2.264	1.932
1.5	1.938	1.984	2.021	2.081	1.802
1.4	1.790	1.835	1.873	1.904	1.662
1.3	1.634	1.677	1.712	1.723	1.495
1.2	1.459	1.509	1.546	1.548	1.328
1.1	1.290	1.338	1.374	1.375	1.158
1.0	1.119	1.165	1.203	1.203	0.989
0.9	0.952	1.000	1.035	1.035	0.825
0.8	0.791	0.836	0.894	0.872	0.666
0.7	0.636	0.681	0.715	0.715	0.519
0.6	0.493	0.533	0.565	0.565	0.386
0.5	0.360	0.396	0.421	0.421	0.271
0.4	0.242	0.272	0.289	0.289	0.173
0.3	0.140	0.163	0.173	0.172	0.096
0.2	0.061	0.076	0.0755	0.0775	0.041

(2) 圆形、圆拱直墙式正常水深。正常水深 h_0 可由表 40-11 计算。

(3) 正常渠道流态判断。$h_0 > h_k$ 时为缓流;$h_0 < h_k$ 时为急流;$h_0 = h_k$ 时为临界流。

40.2.3.4　下游连接的水力计算

由于陡槽为急流状态,当下游渠道为缓流时,则在连接处产生水跃。

下游连接水力计算的目的在于根据陡槽下游收缩断面下水深 h_c,即跃前水深 h_{c1},计算出跃后水深 h_{c2}(共轭水深)。当 $h_{c2} > h_\sigma$(下游渠道中水深)时,需设消能设施。

40.2.3.5　消力池设计

消力池可用下游消力墙形成,也可向下开挖造成(见图 40-7)。各式消力池的各部分尺寸计算见表 40-12。

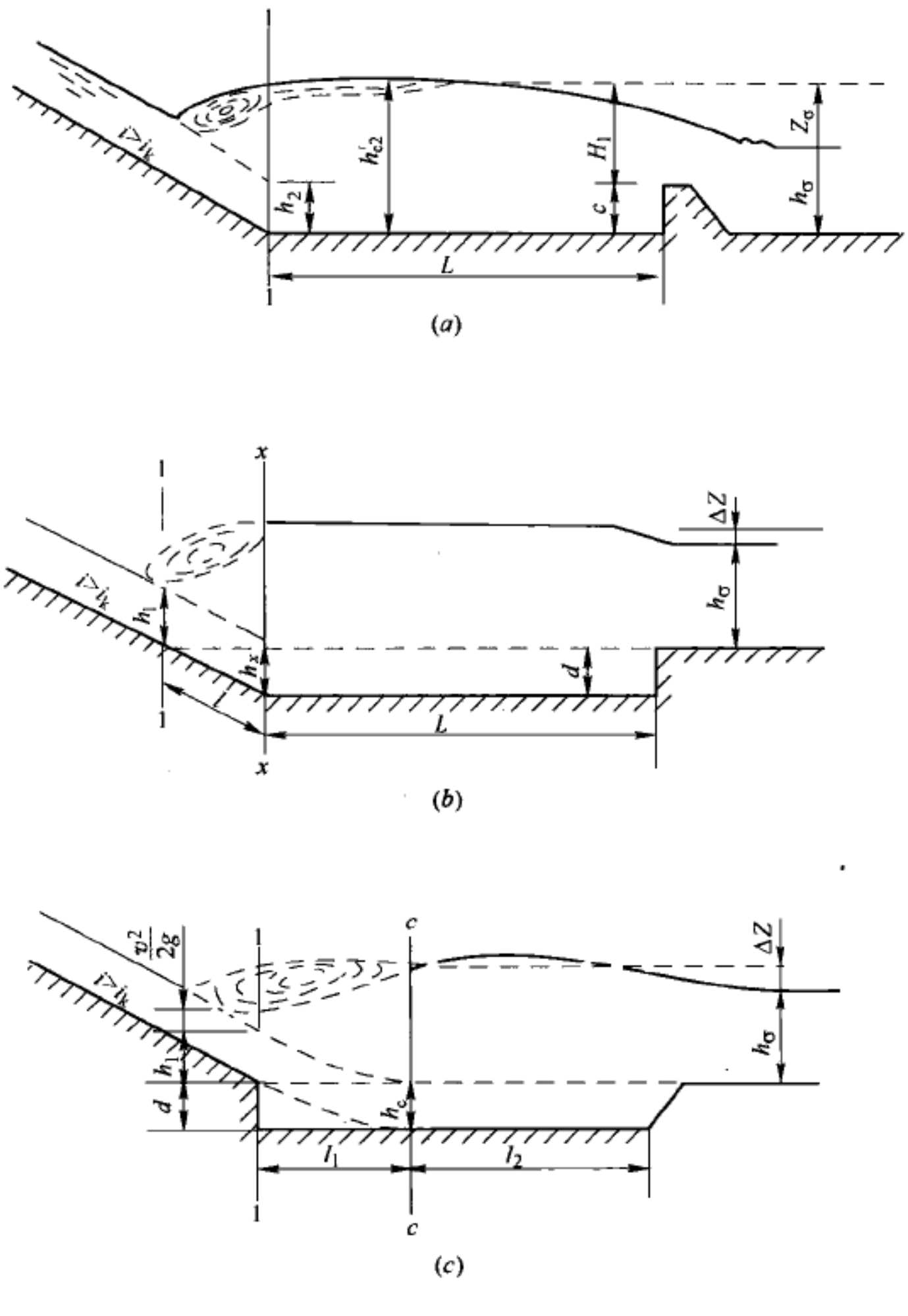


图 40-7　消力池示意图

(a) 消力墙式消力池;(b) 无跌坎下挖式消力池;(c) 有跌坎下挖式消力池

表 40-12 消力池计算公式

项 目	消力墙式消力池	无跌坎下挖式消力池	有跌坎下挖式消力池
墙高 c 或池深 d/m	$c=\sigma h''_{c2}-H_1$①	$d=\sigma h''_{c2}-(h_\sigma+\Delta Z)$ $\Delta Z=\frac{v_\sigma^2}{2g\varphi^2}-\frac{v^2}{2g}$	$d=\sigma h_{c2}-(h_\sigma+\Delta Z)$ $\Delta Z=\frac{v_\sigma^2}{2g\varphi^2}-\frac{v^2}{2g}$
池长/m	$L=\beta l_n$	$L=\beta l_n$	$L=l_1+\beta l_n$ 当陡槽 $i>\frac{1}{10}$ 时：$l_1\approx\frac{d}{i}$ 当陡槽 $i<\frac{1}{10}$ 时：$l_1\approx d+h_k$

① 在确定出墙高后，必须校核槛后是否还会产生远驱式水跌；如有可能，则必须于其后设置第二道消力墙。

40.2.3.6 多级跌水

消力池式多级跌水见图 40-8。

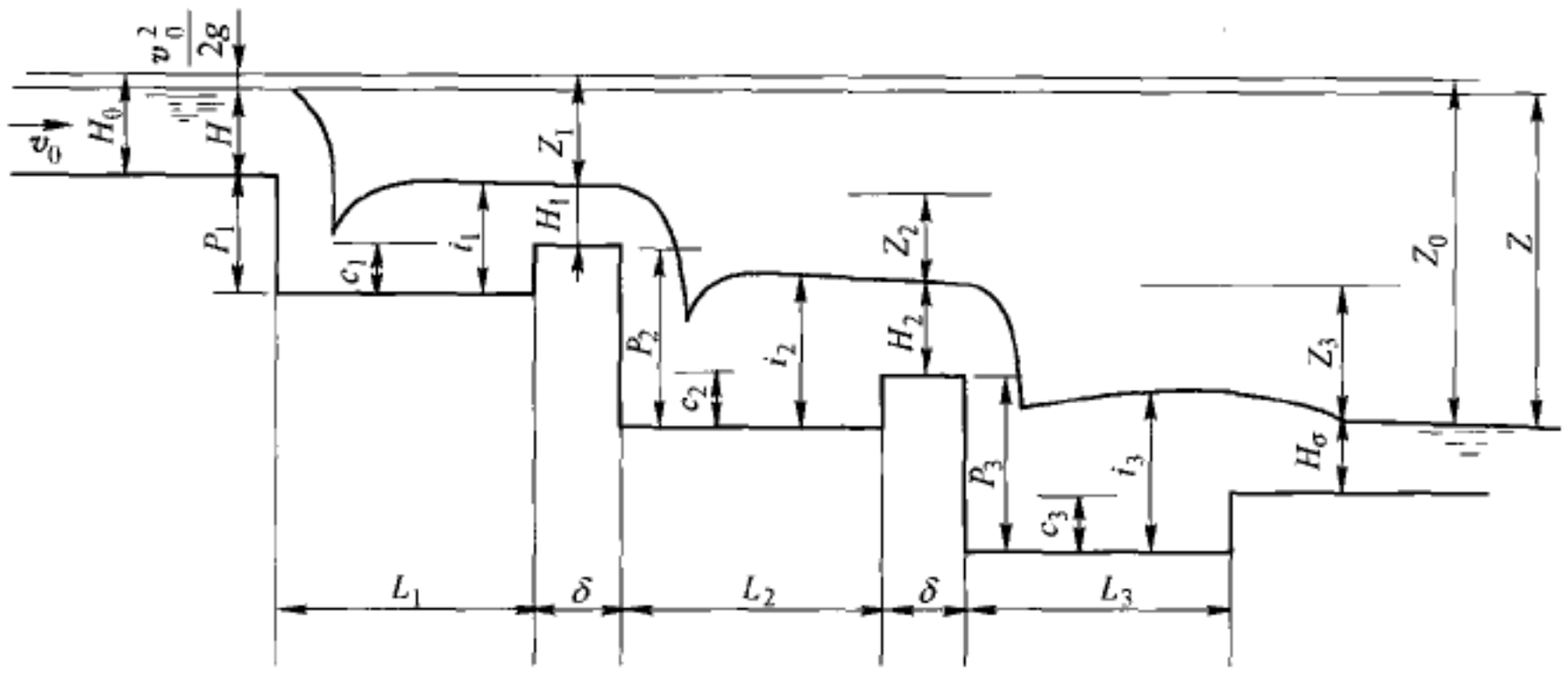


图 40-8 消力池式多级跌水

为了计算方便，通常取各水面落差相等，即 $Z_1=Z_2=\cdots=Z_0/m$。先给几个 P_1 值，求出相应的收缩断面水深 h_{c1} 及其共轭水深 h_{c2}，则 m 级数，水深为 $t_1=\sigma h_{c2}$（$\sigma=1.05\sim1.1$）。同时，$t_1=H_0+P_1-Z_1$。根据所得数据绘制 $t_1=f(P_1)$ 及 $\sigma h_{c2}=f(P_1)$ 曲线，据此两曲线之交点即可求出跌水墙高 P_1 及水深 t_1。由图 40-7 可得：$c_1=t_1-H_1$；H_1 为消力墙上水头，m，可按实用堰流量公式求得。

消力池长按公式计算：

$$L_1=l_1+\beta l_n$$

$$l_1=\delta+1.33\sqrt{H_0(P+0.3H)}$$

式中 δ——消力墙顶厚度，m。

通常只计算第一级（有时也计算第二级），其他各级均用第一级尺寸。

40.2.4 排水（洪）管道结构计算

40.2.4.1 排水（洪）管形式

排水（洪）管按其铺设方法可分为上埋式、平埋式、沟埋式，一般以沟埋式为优。采用较多的是平埋式，即排水管顶与地面齐平，相对垂直压力较小，挖方量适中。

排水(洪)管按其断面形状可分为圆形管、圆拱直墙式以及拱形管等,考虑到施工方便并兼顾水力条件,在生产实践中,多采用圆拱直墙式,方便工程施工,但水力条件以圆形管为佳。

40.2.4.2　排水管荷载

排水管荷载包括以下几项:

(1) 垂直土压力。根据中国及日本所进行的土压力试验测定结果表明,管上部垂直土压力,由于管两侧的沉降,将对管体产生附加垂直压力。其垂直土压力可按下式计算:

$$q = K[\gamma_s(H_w - H_d) + \gamma_f H_d] \tag{40-8}$$

式中　q——管顶均布荷载垂直土压力;

H_w——管顶尾矿堆积高度;

H_d——管顶水深;

γ_s——尾矿湿容重;

γ_f——尾矿浮容重;

K——垂直土压力集中系数。

上埋式排水管垂直土压力集中系数见表 40-13。

表 40-13　垂直土压力集中系数

$\frac{H_w}{h}$	0	2	10	20	30	≥40
K	1.0	1.7	1.5	1.25	1.20	1.15

注:h 为管顶突出地面的高度。

(2) 侧向土压力。当 $H_w > H_d$ 时,侧向土压力可按下式计算:

$$q = [\gamma_s(H_w - H_d) + \gamma_f H_d]\zeta \tag{40-9}$$

式中　q——侧向土压力;

H_w——任意点水深;

H_d——管顶上部的尾矿堆积水深;

ζ——侧压力系数,$\zeta = \tan^2\left(45 - \frac{\phi}{2}\right)$;

ϕ——尾矿内摩擦角。

(3) 外水压力。管顶及管侧部水压力按下式计算:

$$q_1 = \gamma_0 H_d, \quad q_2 = \gamma_0 H \tag{40-10}$$

式中　q_1——管顶垂直水压力;

q_2——管壁水平水压力;

γ_0——水容重;

H——任意点水深;

H_d——管顶水深。

(4) 地基反力。作用于管底上的压力分布随管基刚度、形状及地基地质而有所不同。由于排水管基多数为刚性基础,一般管高宽比接近于 1.0,故地基反力按均匀分布计算。

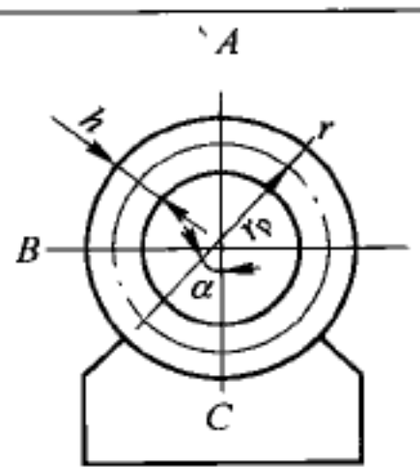
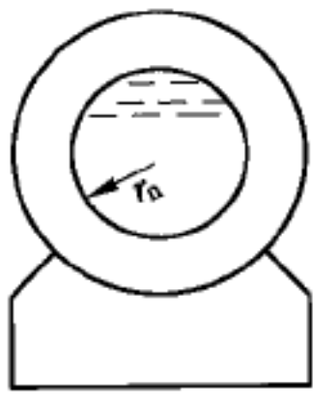
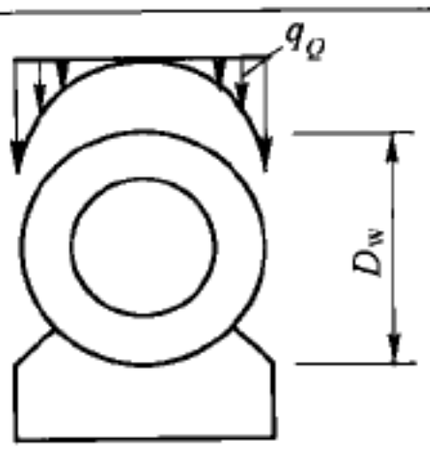
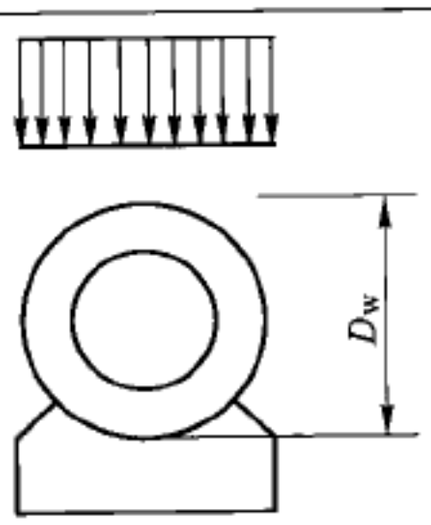
(5) 管自重等。

40.2.4.3 结构强度计算

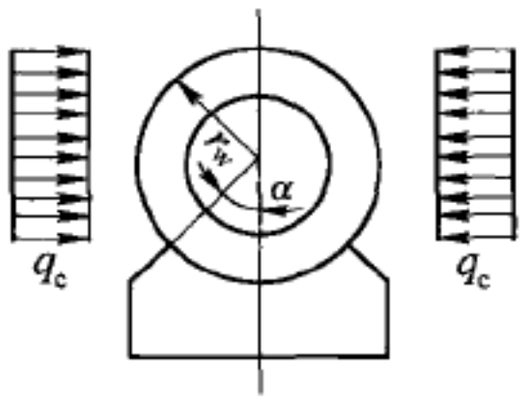
一般管基均为刚性的，计算中：当 $t/d \leqslant \frac{1}{8}$ 时，属薄壁管，按圆环计算；当 $t/d > \frac{1}{8}$ 时，属厚壁管，理应按弹性力学求解。由于计算繁琐，目前仍按结构力学方法求解。

刚性基础管内力（$\alpha=90°$ 及 $\alpha=45°$）计算，见表 40-14。

表 40-14 基础内力计算

荷载名称	简图	内力	基础支点弧半角 α/(°)		乘数
			45	90	
管自重	 $G_z=2\pi r_p h\gamma_g$	M_A	+0.0767	+0.0437	$G_z r_p$
		M_B	−0.0749	−0.0479	$G_z r_p$
		M_C	+0.079	+0.044	$G_z r_p$
		N_A	−0.0617	−0.0007	G_z
		N_B	+0.2500	+0.2500	G_z
		N_C	+0.2557	+0.3187	G_z
管内水重	 $G_0=\pi r_n^2\gamma_0$	M_A	+0.0767	+0.0437	$G_0 r_p$
		M_B	−0.0749	−0.0479	$G_0 r_p$
		M_C	+0.0790	+0.0440	$G_0 r_p$
		N_A	−0.2210	−0.1600	G_0
		N_B	−0.0686	−0.0686	G_0
		N_C	−0.2220	−0.1590	G_0
管腔土重	 $G_Q=0.1073D_w^2\gamma$	M_A	+0.082	+0.049	$G_Q r_p$
		M_B	−0.110	−0.083	$G_Q r_p$
		M_C	+0.111	+0.076	$G_Q r_p$
		N_A	−0.084	−0.023	G_Q
		N_B	+0.500	+0.500	G_Q
		N_C	+0.278	+0.341	G_Q
均布垂直压力	 $Q_B=qD_w$	M_A	+0.147	+0.114	$Q_B r_p$
		M_B	−0.138	−0.111	$Q_B r_p$
		M_C	+0.134	+0.099	$Q_B r_p$
		N_A	−0.035	+0.026	Q_B
		N_B	+0.500	+0.500	Q_B
		N_C	+0.229	+0.292	Q_B

续表 40-14

荷载名称	简　图	内　力	基础支点弧半角 α/(°)		乘　数
			45	90	
均布水平侧压力	 $Q_C=q_c r_w(1+\cos\alpha)$	M_A	−0.143	−0.165	$Q_C r_p$
		M_B	+0.143	+0.125	$Q_C r_p$
		M_C	−0.131	−0.085	$Q_C r_p$
		N_A	+0.579	+0.790	Q_C
		N_B	0	0	Q_C
		N_C	+0.421	+0.210	Q_C

截面应按材料力学方法求解，即按 $\sigma=\frac{\sum N}{F_0}\pm\frac{\sum M}{W_0}$ 计算。

需要说明的是，管壁外部允许裂缝开展，其宽度应控制在 0.2 mm 内。

41 尾矿输送及排放

41.1 湿式泵站输送、泵站和管线

41.1.1 矿浆特性计算

41.1.1.1 矿浆流量

根据选矿厂原矿处理规模及尾矿产出率，计算相应的尾矿量，并根据选矿工艺所产出的矿浆浓度，计算矿浆流量。其流量可按下式计算：

$$Q_k = kW\left(\frac{1}{\gamma_g} + m\right) \tag{41-1}$$

式中 Q_k——矿浆流量，m^3/h；

W——干尾矿量，t/h；

γ_g——矿石相对密度；

m——矿浆中的液固比；

k——矿浆流量波动系数，$k = 0.9 \sim 1.1$。

此外，尚应加入渣浆泵的水封水量。

41.1.1.2 矿浆容重

矿浆容重可按下式计算：

$$\gamma_k = \frac{1+m}{\frac{1}{\gamma_g} + m} \tag{41-2}$$

式中 γ_k——矿浆容重；

γ_g——矿石相对密度。

41.1.1.3 矿浆浓度与稠度

矿浆的质量浓度、稠度与体积浓度、稠度换算关系见表41-1。

表41-1 矿浆浓度、稠度换算关系

名 称	质量浓度	体积浓度	质量稠度	体积稠度
计算公式	$\frac{\gamma_k - 1}{\gamma_g - 1} \times \frac{\gamma_g}{\gamma_k}$	$\frac{\gamma_k - 1}{\gamma_g - 1}$	$\frac{\gamma_k - 1}{\gamma_g - 1}\gamma_g$	$\frac{\gamma_k - 1}{\gamma_g - \gamma_k}$

41.1.1.4 尾矿平均粒径

尾矿平均粒径通常用加权平均法计算,即:

$$d_p = \sum \Delta p_i d_i / 100 \tag{41-3}$$

式中 d_p——尾矿平均粒径,mm;

d_i——各级粒径,取两筛孔直径的平均值,mm;

Δp_i——d_i 级粒径的质量百分比。

41.1.2 矿浆压力输送

矿浆输送试验研究成果表明,矿浆浓度在40%以下及60%以上,其水力损失与矿浆浓度成正比;矿浆浓度在40%~60%之间,矿浆浓度增加,其水力损失几乎不变。这说明矿浆输送中的矿浆浓度以40%~60%为优。

应当说明的是,矿浆输送的理论计算式实际上是试验中的经验公式,即根据试验成果而制定的。因此,在利用公式计算时要注意两点:矿石相对密度太大($\gamma_g \geqslant 3.0$),计算值大,矿浆流量很小;反之流量偏大。当遇到上述两种情况时,建议以矿浆输送试验决定,尤其在长距离矿浆输送时,其影响更大。

41.1.2.1 临界管径的确定

在一般条件下,压力输送可按下式进行计算:

$d_p \leqslant 0.07$ mm 时 $\quad Q_k = 0.157\beta D_l^2 \left(1 + 3.43 \sqrt[4]{C_d D_l^{0.75}}\right)$

0.07 mm $< d_p <$ 0.15 mm 时 $\quad Q_k = 0.2\beta D_l^2 \left(1 + 2.48 \sqrt[3]{D_d} \sqrt[4]{D_l}\right)$

式中 d_p——尾矿加权平均粒径,mm;

Q_k——矿浆流量,m^3/s;

D_l——临界管径,m;

C_d——矿浆质量稠度的100倍;

β——相对密度修正系数,$\beta = \dfrac{\gamma_g - 1}{1.7}$。

为方便计算,可按图41-1、图41-2查取。

图41-1适用条件为:$d_p \leqslant 0.07$ mm 时,$\gamma_g = 2.7$;$\gamma_g \neq 2.7$ 时,则用 $Q = \dfrac{Q_k}{\beta}$ 查取,Q_k 为实际矿浆流量,$\beta = \dfrac{\gamma_g - 1}{1.7}$。

图41-2适用条件为:0.07 mm $< d_p <$ 0.15 mm 时,$\gamma_g = 2.7$;$\gamma_g \neq 2.7$ 时,则用 $Q = \dfrac{Q_k}{\beta}$ 查取,Q_k 为实际矿浆流量,$\beta = \dfrac{\gamma_g - 1}{1.7}$。

41.1.2.2 水力坡降(损失)的确定

矿浆输送的水力坡降按下式计算:

$$I_k = \gamma_k I_0 \tag{41-4}$$

式中 γ_k——矿浆相对密度;

I_0——输送与矿浆相同流速时,清水的水力坡降(见表41-2~表41-38)。

$$I_0 = \frac{\lambda v_j^2}{2gD_j}$$

式中 D_j——计算管径，m，选择管径 $D > D_1$ 时 $D_j = D_1$，$D < D_1$ 时 $D_j = D$；

v_j——计算流速，m/s；

g——重力加速度 9.81 m/s²；

λ——阻力系数，$\lambda = \frac{0.0159}{D_j^{0.226}}\left[1 + \frac{0.684}{v_j}\right]^{0.226}$。

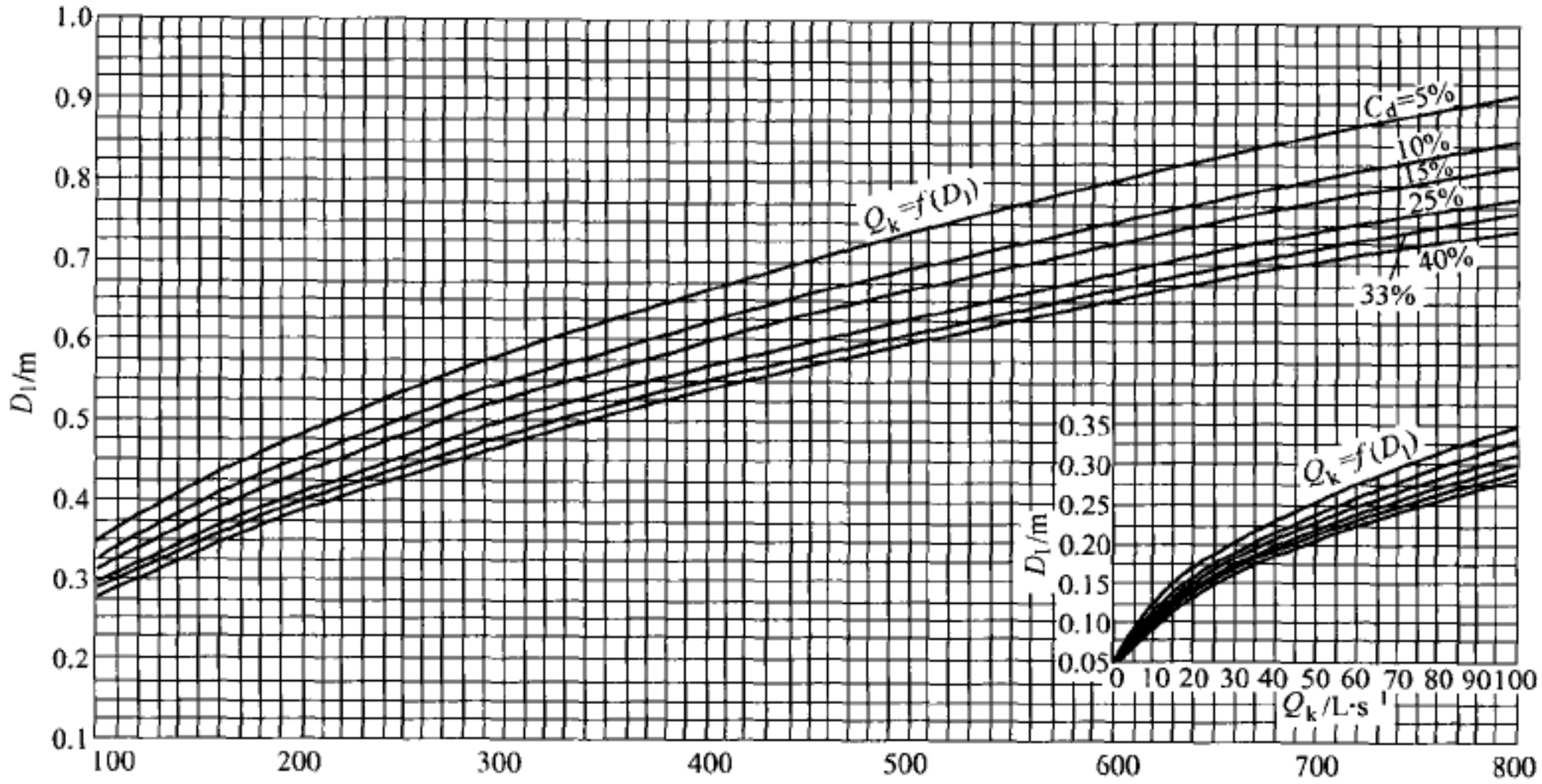


图 41-1 尾矿压力输送临界管径计算(一)

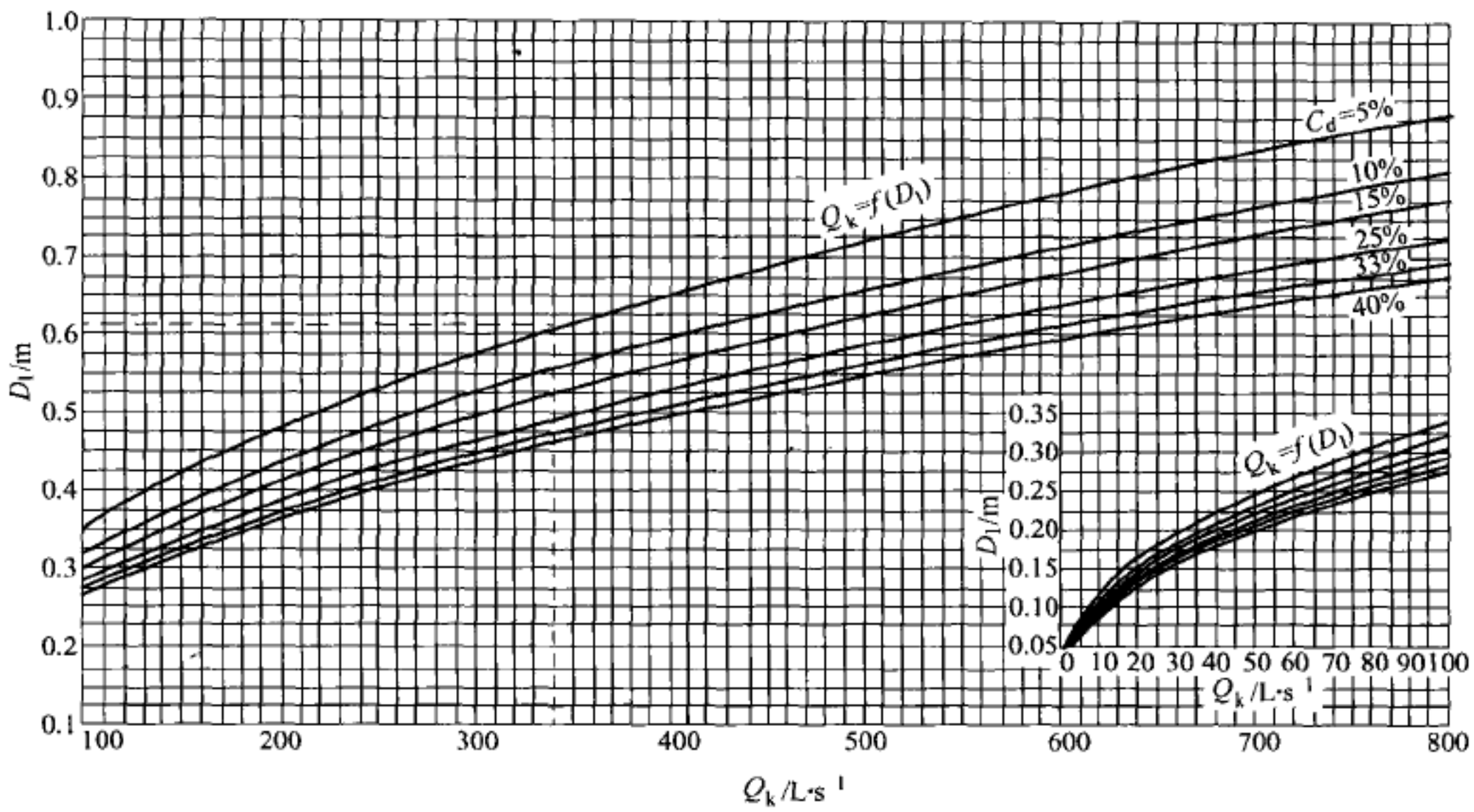


图 41-2 尾矿压力输送临界管径计算(二)

表 41-2 清水水力坡降表(一)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	0.80			0.90			1.00			1.05		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
5	89	1.154	1.545	84	1.552	2.06	80	2.02	2.66	78	2.29	3.00
6	98	1.032	1.374	92	1.388	1.831	87	1.809	2.37	85	2.05	2.67
7	106	0.939	1.245	100	1.263	1.658	94	1.646	2.14	92	1.862	2.42
8	113	0.865	1.143	106	1.163	1.522	101	1.517	1.968	98	1.716	2.22
9	120	0.805	1.059	113	1.082	1.411	107	1.411	1.825	104	1.596	2.06
10	126	0.755	0.990	119	1.015	1.319	113	1.323	1.705	110	1.496	1.921
11	132	0.712	0.931	125	0.957	1.240	118	1.248	1.604	115	1.411	1.807
12	138	0.675	0.881	130	0.907	1.173	124	1.183	1.517	121	1.338	1.709
13	144	0.643	0.837	136	0.864	1.114	129	1.126	1.441	126	1.274	1.623
14	149	0.614	0.798	141	0.826	1.063	134	1.076	1.374	130	1.217	1.548
15	155	0.589	0.763	146	0.791	1.017	138	1.032	1.314	135	1.167	1.481
16	160	0.566	0.732	150	0.761	0.975	143	0.992	1.261	139	1.122	1.421
17	164	0.545	0.704	155	0.733	0.938	147	0.956	1.213	144	1.081	1.367
18	169	0.526	0.679	160	0.708	0.904	151	0.923	1.169	148	1.044	1.317
19	174	0.509	0.656	164	0.685	0.873	156	0.893	1.129	152	1.010	1.272
20	178	0.493	0.635	168	0.663	0.845	160	0.865	1.093	156	0.978	1.231
21	183	0.479	0.615	172	0.644	0.819	164	0.840	1.059	160	0.949	1.193
22	187	0.465	0.597	176	0.626	0.795	167	0.816	1.028	163	0.923	1.158
23	191	0.453	0.580	180	0.609	0.773	171	0.794	0.999	167	0.898	1.126
24	195	0.441	0.564	184	0.593	0.752	175	0.774	0.972	171	0.875	1.095
25	199	0.430	0.550	188	0.579	0.732	178	0.754	0.947	174	0.853	1.067
26	203	0.420	0.536	192	0.565	0.714	182	0.736	0.923	178	0.833	1.040
27	207	0.411	0.523	195	0.552	0.697	185	0.720	0.901	181	0.814	1.015
28	211	0.402	0.511	199	0.540	0.681	189	0.704	0.880	184	0.796	0.992
29	215	0.393	0.500	203	0.528	0.666	192	0.689	0.861	188	0.779	0.970
30	219	0.385	0.489	206	0.517	0.651	195	0.675	0.842	191	0.763	0.949
31	222	0.377	0.479	209	0.507	0.638	199	0.661	0.825	194	0.748	0.929
32	226	0.370	0.469	213	0.497	0.625	202	0.648	0.808	197	0.733	0.910
33	229	0.363	0.460	216	0.488	0.613	205	0.636	0.792	200	0.720	0.893
34	233	0.356	0.451	219	0.479	0.601	208	0.625	0.777	203	0.707	0.876
35	236	0.350	0.443	223	0.471	0.590	211	0.614	0.763	206	0.694	0.860
36	239	0.344	0.435	226	0.463	0.579	214	0.603	0.749	209	0.682	0.844
37	243	0.338	0.427	229	0.455	0.569	217	0.593	0.736	212	0.671	0.829
38	246	0.333	0.420	232	0.448	0.560	220	0.584	0.724	215	0.660	0.815
39	249	0.328	0.413	235	0.441	0.550	223	0.574	0.712	217	0.650	0.802
40	252	0.323	0.407	238	0.434	0.542	226	0.566	0.700	220	0.640	0.789
41	255	0.318	0.400	241	0.427	0.533	228	0.557	0.689	223	0.630	0.777
42	259	0.313	0.394	244	0.421	0.525	231	0.549	0.679	226	0.621	0.765
43	262	0.309	0.377	247	0.415	0.517	234	0.541	0.669	228	0.612	0.753
44	265	0.304	0.382	249	0.409	0.509	237	0.533	0.659	231	0.603	0.742
45	268	0.300	0.388	252	0.404	0.502	239	0.526	0.649	234	0.595	0.732
46	271	0.296	0.372	255	0.398	0.495	242	0.519	0.640	236	0.587	0.721
47	274	0.292	0.367	258	0.393	0.488	245	0.512	0.631	239	0.579	0.711
48	276	0.289	0.362	261	0.388	0.482	247	0.506	0.623	241	0.572	0.702
49	279	0.285	0.357	263	0.383	0.475	250	0.499	0.615	244	0.565	0.693
50	282	0.281	0.352	266	0.378	0.469	252	0.493	0.607	246	0.558	0.684
52	288	0.275	0.344	271	0.369	0.458	257	0.482	0.592	251	0.545	0.667
54	293	0.268	0.335	276	0.361	0.447	262	0.471	0.578	256	0.532	0.651
56	299	0.263	0.328	281	0.353	0.436	267	0.460	0.564	261	0.520	0.636
58	304	0.257	0.320	286	0.345	0.427	272	0.450	0.552	265	0.509	0.622
60	309	0.252	0.313	291	0.338	0.417	276	0.441	0.540	270	0.499	0.608
62	314	0.247	0.307	296	0.332	0.409	281	0.432	0.529	274	0.489	0.595

表 41-3 清水水力坡降表(二)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.10			1.15			1.20			1.25		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
5	76	2.57	3.36	74	2.88	3.75	73	3.21	4.16	71	3.56	4.60
6	83	2.30	2.99	82	2.58	3.33	80	2.87	3.70	78	3.18	4.09
7	90	2.09	2.71	88	2.34	3.02	86	2.61	3.35	84	2.89	3.70
8	96	1.929	2.48	94	2.16	2.77	92	2.40	3.08	90	2.67	3.40
9	102	1.795	2.30	100	2.01	2.57	98	2.24	2.85	96	2.48	3.15
10	108	1.683	2.15	105	1.883	2.40	103	2.10	2.66	101	2.33	2.95
11	113	1.587	2.03	110	1.776	2.26	108	1.978	2.51	106	2.19	2.77
12	118	1.505	1.915	115	1.684	2.14	113	1.875	2.37	111	2.08	2.62
13	123	1.433	1.819	120	1.603	2.03	117	1.785	2.25	115	1.980	2.49
14	127	1.369	1.735	125	1.532	1.934	122	1.706	2.15	119	1.892	2.37
15	132	1.312	1.659	129	1.468	1.850	126	1.635	2.05	124	1.813	2.27
16	136	1.261	1.592	133	1.411	1.775	130	1.572	1.971	128	1.743	2.18
17	140	1.215	1.531	137	1.360	1.707	134	1.515	1.895	132	1.680	2.10
18	144	1.174	1.476	141	1.313	1.646	138	1.462	1.827	135	1.622	2.02
19	148	1.135	1.426	145	1.270	1.590	142	1.415	1.765	139	1.569	1.951
20	152	1.100	1.380	149	1.231	1.538	146	1.371	1.708	143	1.520	1.888
21	156	1.068	1.337	152	1.195	1.491	149	1.331	1.655	146	1.475	1.829
22	160	1.038	1.298	156	1.161	1.447	153	1.293	1.606	150	1.434	1.776
23	163	1.010	1.261	160	1.130	1.406	156	1.258	1.561	153	1.395	1.726
24	167	0.984	1.227	163	1.101	1.368	160	1.226	1.519	156	1.360	1.679
25	170	0.960	1.195	166	1.074	1.333	163	1.196	1.480	160	1.326	1.536
26	173	0.937	1.166	170	1.048	1.300	166	1.167	1.443	163	1.294	1.595
27	177	0.915	1.138	173	1.024	1.269	169	1.141	1.408	166	1.265	1.557
28	180	0.895	1.112	176	1.002	1.239	172	1.115	1.376	169	1.237	1.521
29	183	0.876	1.087	179	0.980	1.212	175	1.092	1.345	172	1.211	1.487
30	186	0.858	1.063	182	0.960	1.186	178	1.069	1.316	175	1.186	1.455
31	189	0.841	1.041	185	0.941	1.161	181	1.048	1.289	178	1.162	1.425
32	192	0.825	1.020	188	0.923	1.138	184	1.028	1.263	181	1.140	1.396
33	195	0.809	1.000	191	0.906	1.115	187	1.009	1.238	183	1.118	1.369
34	198	0.795	0.981	194	0.889	1.094	190	0.990	1.215	186	1.098	1.343
35	201	0.781	0.963	197	0.874	1.074	193	0.973	1.192	189	1.079	1.318
36	204	0.767	0.946	200	0.859	1.055	195	0.956	1.171	191	1.060	1.294
37	207	0.755	0.929	202	0.844	1.036	198	0.940	1.150	194	1.043	1.272
38	210	0.742	0.914	205	0.831	1.019	201	0.925	1.131	197	1.026	1.250
39	212	0.731	0.899	208	0.817	1.002	203	0.910	1.112	199	1.010	1.229
40	215	0.719	0.884	210	0.805	0.986	206	0.896	1.094	202	0.994	1.210
41	218	0.709	0.870	213	0.793	0.970	209	0.883	1.077	204	0.979	1.191
42	220	0.698	0.857	216	0.781	0.955	211	0.870	1.060	207	0.965	1.172
43	223	0.688	0.844	218	0.770	0.941	214	0.858	1.045	209	0.951	1.155
44	226	0.679	0.832	221	0.759	0.927	216	0.846	1.029	212	0.938	1.138
45	228	0.669	0.820	223	0.749	0.914	219	0.834	1.015	214	0.925	1.121
46	231	0.660	0.808	226	0.739	0.901	221	0.823	1.000	216	0.912	1.106
47	233	0.652	0.797	228	0.729	0.889	223	0.812	0.987	219	0.900	1.091
48	236	0.643	0.786	231	0.720	0.877	226	0.802	0.973	221	0.889	1.076
49	238	0.635	0.776	233	0.711	0.865	228	0.792	0.961	223	0.878	1.062
50	241	0.627	0.766	235	0.702	0.854	230	0.782	0.948	226	0.867	1.048
52	245	0.612	0.747	240	0.685	0.833	235	0.763	0.925	230	0.846	1.022
54	250	0.598	0.729	245	0.670	0.813	239	0.746	0.902	235	0.827	0.998
56	255	0.585	0.712	249	0.655	0.794	244	0.729	0.882	239	0.809	0.975
58	269	0.573	0.696	253	0.641	0.777	248	0.714	0.862	243	0.792	0.953
60	264	0.561	0.681	258	0.628	0.760	252	0.699	0.843	247	0.775	0.932
62	268	0.550	0.667	262	0.615	0.744	256	0.685	0.826	251	0.760	0.913

表 41-4 清水水力坡降表(三)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.30			1.35			1.40			1.45		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
11	104	2.42	3.05	102	2.67	3.35	100	2.92	3.66	98	3.20	3.99
12	108	2.30	2.89	106	2.53	3.17	104	2.77	3.46	103	3.03	3.78
13	113	2.19	2.74	111	2.41	3.01	109	2.64	3.29	107	2.88	3.59
14	117	2.09	2.61	115	2.30	2.87	113	2.52	3.14	111	2.76	3.42
15	121	2.00	2.50	119	2.20	2.74	117	2.42	3.00	115	2.64	3.27
16	125	1.925	2.40	123	2.12	2.63	121	2.32	2.88	119	2.54	3.14
17	129	1.855	2.31	127	2.04	2.53	124	2.24	2.77	122	2.45	2.02
18	133	1.791	2.22	130	1.971	2.44	128	2.16	2.67	126	2.36	2.91
19	136	1.733	2.15	134	1.907	2.36	131	2.09	2.58	129	2.29	2.81
20	140	1.679	2.08	137	1.848	2.28	135	2.03	2.49	133	2.22	2.72
21	143	1.630	2.01	141	1.793	2.21	138	1.967	2.42	136	2.15	2.64
22	147	1.584	1.955	144	1.743	2.15	141	1.911	2.35	139	2.09	2.56
23	150	1.541	1.900	147	1.696	2.09	145	1.860	2.28	142	2.03	2.49
24	153	1.502	1.849	150	1.652	2.03	148	1.812	2.22	145	1.981	2.42
25	156	1.464	1.801	154	1.612	1.976	151	1.767	2.16	148	1.932	2.36
26	160	1.430	1.756	157	1.573	1.927	154	1.725	2.11	151	1.886	2.30
27	163	1.397	1.714	160	1.537	1.881	157	1.686	2.06	154	1.843	2.24
28	166	1.366	1.675	163	1.503	1.838	160	1.649	2.01	157	1.802	2.19
29	169	1.337	1.637	165	1.471	1.797	162	1.614	1.965	160	1.764	2.14
30	171	1.310	1.602	168	1.441	1.758	165	1.580	1.923	162	1.728	2.10
31	174	1.284	1.569	171	1.412	1.721	168	1.549	1.883	165	1.693	2.05
32	177	1.259	1.537	174	1.385	1.687	171	1.519	1.845	168	1.661	2.01
33	180	1.235	1.507	176	1.359	1.654	173	1.491	1.809	170	1.630	1.972
34	182	1.213	1.478	179	1.335	1.622	176	1.464	1.774	173	1.600	1.935
35	185	1.192	1.451	182	1.311	1.592	178	1.438	1.742	175	1.572	1.899
36	188	1.171	1.425	184	1.289	1.564	181	1.413	1.710	178	1.545	1.865
37	190	1.152	1.400	187	1.267	1.537	183	1.390	1.681	180	1.519	1.832
38	193	1.133	1.377	189	1.247	1.510	186	1.367	1.652	183	1.495	1.801
39	195	1.115	1.354	192	1.227	1.486	188	1.346	1.625	185	1.471	1.771
40	198	1.098	1.332	194	1.208	1.462	191	1.325	1.598	187	1.448	1.743
41	200	1.081	1.311	197	1.190	1.439	193	1.305	1.573	190	1.427	1.716
42	203	1.066	1.291	199	1.173	1.416	195	1.285	1.549	192	1.406	1.689
43	205	1.050	1.272	201	1.156	1.395	198	1.268	1.526	194	1.386	1.664
44	208	1.036	1.253	204	1.140	1.375	200	1.250	1.504	197	1.366	1.639
45	210	1.021	1.235	206	1.124	1.355	202	1.233	1.482	199	1.348	1.616
46	212	1.008	1.218	208	1.109	1.336	205	1.216	1.461	201	1.330	1.593
47	215	0.995	1.201	211	1.094	1.318	207	1.200	1.441	203	1.312	1.571
48	217	0.982	1.185	213	1.080	1.300	209	1.185	1.422	205	1.295	1.550
49	219	0.969	1.169	215	1.067	1.283	211	1.170	1.403	207	1.279	1.530
50	221	0.958	1.154	217	1.054	1.266	213	1.156	1.385	210	1.263	1.510
52	226	0.935	1.125	221	1.029	1.235	217	1.128	1.351	214	1.233	1.473
54	230	0.913	1.099	226	1.005	1.205	222	1.102	1.318	218	1.205	1.437
56	234	0.893	1.073	230	0.983	1.178	226	1.078	1.288	222	1.179	1.404
58	238	0.874	1.049	234	0.962	1.151	230	1.055	1.259	226	1.153	1.373
60	242	0.856	1.027	238	0.942	1.127	234	1.033	1.232	230	1.130	1.343
62	246	0.839	1.005	242	0.924	1.103	237	1.013	1.206	233	1.107	1.315
64	250	0.823	0.985	246	0.906	1.081	241	0.993	1.182	237	1.086	1.289
66	254	0.808	0.966	249	0.889	1.060	245	0.975	1.159	241	1.066	1.264
68	258	0.793	0.947	253	0.873	1.040	249	0.957	1.137	244	1.046	1.240
70	262	0.779	0.930	257	0.857	1.020	252	0.940	1.116	248	1.028	1.217
72	266	0.766	0.913	261	0.843	1.002	256	0.924	1.096	251	1.010	1.195
74	269	0.753	0.897	264	0.829	0.985	259	0.909	1.077	255	0.993	1.174

表41-5 清水水力坡降表(四)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.50			1.55			1.60			1.65		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
11	97	3.48	4.34	95	3.79	4.71	94	4.11	5.09	92	4.44	5.49
12	101	3.30	4.10	99	3.59	4.45	98	3.89	4.81	96	4.21	5.20
13	105	3.14	3.90	103	3.42	4.23	102	3.71	4.57	100	4.01	4.93
14	109	3.00	3.72	107	3.27	4.03	106	3.54	4.36	104	3.83	4.71
15	113	2.88	3.56	111	3.13	3.86	109	3.39	4.17	108	3.67	4.50
16	117	2.77	3.41	115	3.01	3.70	113	3.26	4.00	111	3.53	4.32
17	120	2.67	3.28	118	2.90	3.56	116	3.14	3.85	115	3.40	4.15
18	124	2.58	3.16	122	2.80	3.43	120	3.04	3.71	118	3.28	4.00
19	127	2.49	3.06	125	2.71	3.31	123	2.94	3.58	121	3.18	3.87
20	130	2.41	2.96	128	2.62	3.21	126	2.85	3.47	124	3.08	3.74
21	134	2.34	2.87	131	2.55	3.11	129	2.76	3.36	127	2.99	3.63
22	137	2.28	2.78	134	2.48	3.02	132	2.68	3.26	130	2.90	3.52
23	140	2.22	2.70	137	2.41	2.93	135	2.61	3.17	133	2.82	3.42
24	143	2.16	2.63	140	2.35	2.85	138	2.54	3.09	136	2.75	3.33
25	146	2.11	2.56	143	2.29	2.78	141	2.48	3.01	139	2.68	3.24
26	149	2.06	2.50	146	2.23	2.71	144	2.42	2.93	142	2.62	3.16
27	151	2.01	2.44	149	2.18	2.64	147	2.37	2.86	144	2.56	3.09
28	154	1.965	2.38	152	2.14	2.58	149	2.32	2.79	147	2.50	3.02
29	157	1.923	2.33	154	2.09	2.53	152	2.27	2.73	150	2.45	2.95
30	160	1.883	2.28	157	2.05	2.47	155	2.22	2.67	152	2.40	2.88
31	162	1.846	2.23	160	2.01	2.42	157	2.18	2.62	155	2.35	2.82
32	165	1.810	2.19	162	1.968	2.37	160	2.13	2.56	157	2.31	2.77
33	167	1.776	2.14	165	1.931	2.32	162	2.09	2.51	160	2.26	2.71
34	170	1.744	2.10	167	1.896	2.28	164	2.06	2.47	162	2.22	2.66
35	172	1.713	2.06	170	1.862	2.24	167	2.02	2.42	164	2.18	2.61
36	175	1.684	2.03	172	1.831	2.20	169	1.985	2.38	167	2.15	2.57
37	177	1.656	1.992	174	1.800	2.16	172	1.952	2.34	169	2.11	2.52
38	180	1.629	1.958	177	1.771	2.12	174	1.920	2.30	171	2.08	2.48
39	182	1.603	1.926	179	1.743	2.09	176	1.890	2.26	173	2.04	2.44
40	184	1.579	1.895	181	1.716	2.05	178	1.860	2.22	176	2.01	2.40
41	187	1.555	1.865	184	1.690	2.02	181	1.833	2.19	178	1.982	2.36
42	189	1.532	1.837	186	1.666	1.991	183	1.806	2.15	180	1.953	2.32
43	191	1.510	1.809	188	1.642	1.962	185	1.780	2.12	182	1.925	2.29
44	193	1.489	1.782	190	1.619	1.933	187	1.755	2.09	184	1.898	2.26
45	195	1.469	1.757	192	1.597	1.905	189	1.731	2.06	186	1.872	2.22
46	198	1.449	1.732	194	1.575	1.878	191	1.708	2.03	188	1.847	2.19
47	200	1.430	1.709	196	1.555	1.853	193	1.685	2.00	190	1.823	2.16
48	202	1.412	1.686	199	1.535	1.828	195	1.664	1.977	192	1.799	2.13
49	204	1.394	1.663	201	1.515	1.804	197	1.643	1.951	194	1.777	2.11
50	206	1.377	1.642	203	1.497	1.781	199	1.623	1.926	196	1.755	2.08
52	210	1.344	1.601	207	1.461	1.736	203	1.584	1.878	200	1.713	2.03
54	214	1.314	1.563	211	1.428	1.695	207	1.548	1.833	204	1.674	1.978
56	218	1.285	1.527	214	1.396	1.656	211	1.514	1.791	208	1.637	1.932
58	222	1.257	1.493	218	1.367	1.619	215	1.482	1.751	212	1.602	1.889
60	226	1.231	1.461	222	1.338	1.584	219	1.451	1.713	215	1.569	1.849
62	229	1.207	1.430	226	1.312	1.551	222	1.422	1.677	219	1.538	1.810
64	233	1.184	1.401	229	1.287	1.520	226	1.395	1.644	222	1.508	1.774
66	237	1.161	1.374	233	1.262	1.490	229	1.369	1.611	226	1.480	1.739
68	240	1.140	1.348	236	1.240	1.462	233	1.344	1.581	229	1.453	1.706
70	244	1.120	1.323	240	1.218	1.435	236	1.320	1.552	232	1.428	1.674
72	247	1.101	1.299	243	1.197	1.409	239	1.298	1.524	236	1.403	1.644
74	251	1.083	1.277	247	1.177	1.384	243	1.276	1.497	239	1.380	1.616

表 41-6 清水水力坡降表(五)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.70			1.75			1.80			1.85		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
11	91	4.79	5.92	89	5.16	6.36	88	5.54	6.82	87	5.94	7.29
12	95	4.54	5.59	93	4.89	6.01	92	5.25	6.45	91	5.63	6.90
13	99	4.32	5.31	97	4.66	5.71	96	5.00	6.12	95	5.36	6.55
14	102	4.13	5.07	101	4.45	5.44	100	4.78	5.84	98	5.13	6.25
15	106	3.96	4.85	104	4.26	5.21	103	4.58	5.58	102	4.91	5.98
16	109	3.81	4.65	108	4.10	5.00	106	4.40	5.36	105	4.72	5.74
17	113	3.67	4.47	111	3.95	4.81	110	4.24	5.15	108	4.55	5.52
18	116	3.54	4.31	114	3.81	4.63	113	4.10	4.97	111	4.39	5.32
19	119	3.43	4.16	118	3.69	4.47	116	3.96	4.80	114	4.25	5.14
20	122	3.32	4.03	121	3.58	4.33	119	3.84	4.64	117	4.12	4.97
21	125	3.22	3.91	124	3.47	4.20	122	3.73	4.50	120	3.00	4.82
22	128	3.13	3.79	127	3.37	4.07	125	3.62	4.37	123	3.89	4.67
23	131	3.05	3.68	129	3.28	3.96	128	3.53	4.24	126	3.78	4.54
24	134	2.97	3.58	132	3.20	3.85	130	3.44	4.13	129	3.68	4.42
25	137	2.90	3.49	135	3.12	3.75	133	3.35	4.02	131	3.59	4.31
26	140	2.83	3.41	138	3.04	3.66	136	3.27	3.92	134	3.51	4.20
27	142	2.76	3.32	140	2.97	3.57	138	3.20	3.83	136	3.43	4.10
28	145	2.70	3.25	143	2.91	3.49	141	3.13	3.74	139	3.35	4.00
29	147	2.64	3.17	145	2.85	3.41	143	3.06	3.66	141	3.28	3.92
30	150	2.59	3.11	148	2.70	3.34	146	3.00	3.58	144	3.21	3.83
31	152	2.54	3.04	150	2.73	3.27	148	2.94	3.50	146	3.15	3.75
32	155	2.49	2.98	153	2.68	3.20	150	2.88	3.43	148	3.09	3.68
33	157	2.44	2.92	155	2.63	3.14	153	2.83	3.37	151	3.03	3.60
34	160	2.40	2.87	157	2.58	3.08	155	2.77	3.30	153	2.98	3.53
35	162	2.36	2.81	160	2.54	3.02	157	2.73	3.24	155	2.92	3.47
36	164	2.32	2.76	162	2.49	2.97	160	2.68	3.18	157	2.87	3.41
37	166	2.28	2.71	164	2.45	2.92	162	2.63	3.13	160	2.83	3.35
38	169	2.24	2.67	166	2.41	2.87	164	2.59	3.08	162	2.78	3.29
39	171	2.21	2.62	168	2.37	2.32	166	2.55	3.02	164	2.74	3.24
40	173	2.17	2.58	171	2.34	2.77	168	2.51	2.98	166	2.69	3.18
41	175	2.14	2.54	173	2.30	2.73	170	2.47	2.93	168	2.65	3.13
42	177	2.11	2.50	175	2.27	2.69	172	2.44	2.88	170	2.61	3.09
43	179	2.08	2.47	177	2.24	2.65	174	2.40	2.84	172	2.58	3.04
44	182	2.05	2.43	179	2.20	2.61	176	2.37	2.80	174	2.54	3.00
45	184	2.02	2.39	181	2.17	2.57	178	2.34	2.76	176	2.51	2.95
46	186	1.993	2.36	183	2.15	2.54	180	2.31	2.72	178	2.47	2.91
47	188	1.967	2.33	185	2.12	2.50	182	2.28	2.68	180	2.44	2.87
48	190	1.942	2.30	187	2.09	2.47	184	2.25	2.65	182	2.41	2.83
49	192	1.917	2.27	189	2.06	2.44	186	2.22	2.61	184	2.38	2.80
50	194	1.894	2.24	191	2.04	2.40	188	2.19	2.58	186	2.35	2.76
52	197	1.849	2.18	195	1.990	2.34	192	2.14	2.51	189	2.29	2.69
54	201	1.806	2.13	198	1.945	2.29	195	2.09	2.45	193	2.24	2.63
56	205	1.766	2.08	202	1.902	2.24	199	2.04	2.40	196	2.19	2.57
58	208	1.729	2.03	205	1.861	2.19	203	2.00	2.34	200	2.14	2.51
60	212	1.693	1.990	209	1.823	2.14	206	1.959	2.29	203	2.10	2.45
62	215	1.660	1.949	212	1.787	2.09	209	1.920	2.25	207	2.06	2.40
64	219	1.628	1.910	216	1.752	2.05	213	1.883	2.20	210	2.02	2.36
66	222	1.597	1.872	219	1.720	2.01	216	1.848	2.16	213	1.982	2.31
68	226	1.568	1.837	222	1.688	1.974	219	1.814	2.12	216	1.946	2.27
70	229	1.541	1.803	226	1.659	1.937	223	1.782	2.08	219	1.911	2.22
72	232	1.514	1.771	229	1.630	1.902	226	1.752	2.04	223	1.879	2.18
74	235	1.489	1.740	232	1.603	1.869	229	1.723	2.00	226	1.847	2.15

表41-7 清水水力坡降表(六)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.90			1.95			2.00			2.05		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
11	86	6.36	7.79	85	6.80	8.31	84	7.25	8.85	83	7.72	9.42
12	90	6.03	7.37	89	6.44	7.86	87	6.88	8.37	86	7.32	8.90
13	93	5.74	7.00	92	6.14	7.47	91	6.55	7.95	90	6.97	8.46
14	97	5.49	6.68	96	5.86	7.12	94	6.26	7.58	93	6.66	8.07
15	100	5.26	6.39	99	5.62	6.81	98	6.00	7.26	97	6.39	7.72
16	104	5.06	6.13	102	5.40	6.54	101	5.76	6.96	100	6.14	7.40
17	107	4.87	5.89	105	5.21	6.20	104	5.55	6.70	103	5.92	7.12
18	110	4.70	5.68	108	5.03	6.06	107	5.36	6.45	106	5.71	6.86
19	113	4.55	5.49	111	4.86	5.85	110	5.19	6.23	109	5.53	6.63
20	116	4.41	5.31	114	4.71	5.66	113	5.03	6.03	111	5.35	6.41
21	119	4.28	5.15	117	4.57	5.48	116	4.88	5.85	114	5.20	6.22
22	121	4.16	4.99	120	4.44	5.33	118	4.74	5.67	117	5.05	6.03
23	124	4.05	4.85	123	4.33	5.18	121	4.61	5.51	120	4.91	5.86
24	127	3.94	4.72	125	4.21	5.04	124	4.50	5.37	122	4.79	5.71
25	129	3.85	4.60	128	4.11	4.91	126	4.38	5.23	125	4.67	5.56
26	132	3.75	4.49	130	4.01	4.79	129	4.28	5.10	127	4.56	5.42
27	135	3.67	4.38	133	3.92	4.67	131	4.18	4.98	129	4.45	5.29
28	137	3.59	4.28	135	3.83	4.56	134	4.09	4.86	132	4.36	5.17
29	139	3.51	4.18	138	3.75	4.46	136	4.00	4.75	134	4.26	5.05
30	142	3.44	4.09	140	3.68	4.37	138	3.92	4.65	137	4.18	4.94
31	144	3.37	4.01	142	3.60	4.28	140	3.84	4.55	139	4.09	4.84
32	146	3.31	3.93	145	3.53	4.19	143	3.77	4.46	141	4.01	4.74
33	149	3.24	3.85	147	3.47	4.11	145	3.70	4.37	143	3.94	4.65
34	151	3.19	3.78	149	3.40	4.03	147	3.63	4.29	145	3.87	4.56
35	153	3.13	3.71	151	3.34	3.95	149	3.57	4.21	147	3.80	4.48
36	155	3.08	3.64	153	3.29	3.88	151	3.51	4.14	150	3.73	4.40
37	157	3.02	3.58	155	3.23	3.82	153	3.45	4.06	152	3.67	4.32
38	160	2.98	3.52	158	3.18	3.75	156	3.39	4.00	154	3.61	4.25
39	162	2.93	3.46	160	3.13	3.69	158	3.34	3.93	156	3.56	4.18
40	164	2.88	3.40	162	3.08	3.63	160	3.29	3.87	158	3.50	4.11
41	166	2.84	3.35	164	3.03	3.57	162	3.24	3.80	160	3.45	4.05
42	168	2.80	3.30	166	2.99	3.52	164	3.19	3.75	162	3.40	3.98
43	170	2.76	3.25	168	2.95	3.47	165	3.14	3.69	163	3.35	3.92
44	172	2.72	3.20	169	2.91	3.41	167	3.10	3.64	165	3.30	3.87
45	174	2.68	3.16	171	2.87	3.37	169	3.06	3.58	167	3.26	3.81
46	176	2.65	3.11	173	2.83	3.32	171	3.02	3.53	169	3.21	3.76
47	177	2.61	3.07	175	2.79	3.27	173	2.98	3.49	171	3.17	3.71
48	179	2.58	3.03	177	2.76	3.23	175	2.94	3.44	173	3.13	3.66
49	181	2.55	2.99	179	2.72	3.19	177	2.90	3.39	174	3.09	3.61
50	183	2.51	2.95	181	2.69	3.15	178	2.87	3.35	176	3.05	3.56
52	187	2.45	2.88	184	2.62	3.07	182	2.80	3.27	180	2.98	3.47
54	190	2.40	2.81	188	2.56	2.99	185	2.73	3.19	183	2.91	3.39
56	194	2.35	2.74	191	2.51	2.92	189	2.67	3.11	186	2.85	3.31
58	197	2.30	2.68	195	2.45	2.86	192	2.62	3.05	190	2.79	3.24
60	201	2.25	2.62	198	2.40	2.80	195	2.56	2.98	193	2.73	3.17
62	204	2.20	2.57	201	2.36	2.74	199	2.51	2.92	196	2.68	3.10
64	207	2.16	2.52	204	2.31	2.68	202	2.46	2.86	199	2.62	3.04
66	210	2.12	2.47	208	2.27	2.63	205	2.42	2.80	202	2.58	2.98
68	213	2.08	2.42	211	2.23	2.58	208	2.37	2.75	206	2.53	2.92
70	217	2.05	2.38	214	2.19	2.53	211	2.33	2.70	209	2.48	2.87
72	220	2.01	2.33	217	2.15	2.49	214	2.29	2.65	211	2.44	2.82
74	223	1.98	2.29	220	2.11	2.45	217	2.25	2.60	214	2.40	2.77

表 41-8 清水水力坡降表(七)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	2.10			2.15			2.20			2.25		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
21	113	5.53	6.60	112	5.87	7.00	110	6.23	7.41	109	6.59	7.84
22	115	5.37	6.41	114	5.71	6.79	113	6.05	7.20	112	6.41	7.61
23	118	5.23	6.23	117	5.55	6.60	115	5.89	6.99	114	6.24	7.40
24	121	5.09	6.06	119	5.41	6.43	118	5.74	6.80	117	6.08	7.20
25	123	4.97	5.90	122	5.28	6.26	120	5.59	6.63	119	5.98	7.01
26	126	4.85	5.76	124	5.15	6.10	123	5.46	6.46	121	5.79	6.84
27	128	4.74	5.62	126	5.03	5.96	125	5.34	6.31	124	5.65	6.67
28	130	4.63	5.49	129	4.92	5.82	127	5.22	6.16	126	5.53	6.52
29	133	4.53	5.37	131	4.82	5.69	130	5.11	6.03	128	5.41	6.37
30	135	4.44	5.25	133	4.72	5.57	132	5.00	5.90	130	5.30	6.24
31	137	4.35	5.14	135	4.62	5.45	134	4.90	5.77	132	5.19	6.11
32	139	4.27	5.04	138	4.53	5.34	136	4.81	5.66	135	5.09	5.98
33	141	4.19	4.94	140	4.45	5.24	138	4.72	5.55	137	5.00	5.87
34	144	4.11	4.85	142	4.37	5.14	140	4.63	5.44	139	4.91	5.75
35	146	4.04	4.76	144	4.29	5.04	142	4.55	5.34	141	4.82	5.65
36	148	3.97	4.67	146	4.22	4.95	144	4.47	5.24	143	4.74	5.55
37	150	3.91	4.59	148	4.15	4.87	146	4.40	5.15	145	4.66	5.45
38	152	3.84	4.51	150	4.08	4.78	148	4.33	5.07	147	4.58	5.36
39	154	3.78	4.44	152	4.02	4.70	150	4.26	4.98	149	4.51	5.27
40	156	3.72	4.37	154	3.95	4.63	152	4.19	4.90	150	4.44	5.18
41	158	3.67	4.30	156	3.90	4.56	154	4.13	4.82	152	4.38	5.10
42	160	3.61	4.23	158	3.84	4.49	156	4.07	4.75	154	4.31	5.02
43	161	3.56	4.17	160	3.78	4.42	158	4.01	4.68	156	4.25	4.95
44	163	3.51	4.11	161	3.73	4.35	160	3.96	4.61	158	4.19	4.88
45	165	3.46	4.05	163	3.68	4.29	161	3.90	4.51	160	4.13	4.81
46	167	3.42	3.99	165	3.63	4.43	163	3.85	4.48	161	4.08	4.74
47	169	3.37	3.94	167	3.58	4.17	165	3.80	4.42	163	4.02	4.67
48	171	3.33	3.88	169	3.54	4.12	167	3.75	4.36	165	3.97	4.61
49	172	3.29	3.83	170	3.49	4.06	168	3.70	4.30	167	3.92	4.55
50	174	3.25	3.78	172	3.45	4.01	170	3.66	4.25	168	3.87	4.49
52	178	3.17	3.69	175	3.37	3.91	173	3.57	4.14	172	3.78	4.38
54	181	3.10	3.60	179	3.29	3.82	177	3.49	4.04	175	3.70	4.28
56	184	3.03	3.52	182	3.22	3.73	180	3.41	3.95	178	3.61	4.18
58	188	2.97	3.44	185	3.15	3.65	183	3.34	3.86	181	3.54	4.08
60	191	2.90	3.36	189	3.08	3.57	186	3.27	3.78	184	3.46	4.00
62	194	2.85	3.29	192	3.02	3.49	189	3.21	3.70	187	3.40	3.91
64	197	2.79	3.23	195	2.96	3.42	192	3.14	3.63	190	3.33	3.83
66	200	2.74	3.16	198	2.91	3.36	195	3.09	3.55	193	3.27	3.76
68	203	2.69	3.10	201	2.86	3.29	198	3.03	3.49	196	3.21	3.69
70	206	2.64	3.05	204	2.81	3.23	201	2.98	3.42	199	3.15	3.62
72	209	2.60	2.99	2.06	2.76	3.17	204	2.93	3.36	202	3.10	3.56
74	212	2.55	2.94	209	2.71	3.12	207	2.88	3.30	205	3.05	3.49
76	215	2.51	2.89	212	2.67	3.07	210	2.83	3.25	207	3.00	3.43
78	217	2.47	2.84	215	2.63	3.01	212	2.79	3.19	210	2.95	3.38
80	220	2.43	2.80	218	2.59	2.97	215	2.74	3.14	213	2.90	3.32
82	223	2.40	2.75	220	2.55	2.92	218	2.70	3.09	215	2.86	3.27
84	226	2.36	2.71	223	2.51	2.87	220	2.66	3.04	218	2.82	3.22
86	228	2.33	2.67	226	2.47	2.83	223	2.62	3.00	221	2.78	3.17
88	231	2.30	2.63	228	2.44	2.79	226	2.59	2.95	223	2.74	3.13
90	234	2.27	2.59	231	2.41	2.75	228	2.55	2.91	226	2.70	3.08
92	236	2.23	2.56	233	2.37	2.71	271	2.52	2.87	228	2.67	3.04
94	239	2.21	2.52	236	2.34	2.67	233	2.48	2.83	231	2.63	3.00

表41-9 清水水力坡降表(八)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	2.30			2.35			2.40			2.45		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
21	108	6.98	8.28	107	7.37	8.74	106	7.78	9.21	104	8.20	9.70
22	110	6.78	8.04	104	7.16	8.48	108	7.56	8.94	107	7.97	9.42
23	113	6.60	7.81	112	6.97	8.25	110	7.36	8.69	109	7.76	9.15
24	115	6.43	7.60	114	6.79	8.02	113	7.17	8.46	112	7.56	8.90
25	118	6.27	7.40	116	6.62	7.82	115	6.99	8.24	114	7.37	8.67
26	120	6.12	7.22	119	6.47	7.62	117	6.83	8.03	116	7.20	8.46
27	122	5.98	7.05	121	6.32	7.44	120	6.67	7.84	118	7.03	8.26
28	125	5.85	6.89	123	6.18	7.27	122	6.52	7.66	121	6.88	8.07
29	127	5.72	6.73	125	6.05	7.11	124	6.38	7.49	123	6.73	7.89
30	129	5.61	6.59	127	5.92	6.95	126	6.25	7.33	125	6.59	7.72
31	131	5.49	6.45	130	5.81	6.81	128	6.13	7.18	127	6.46	7.56
32	133	5.39	6.32	132	5.69	6.67	130	6.01	7.03	129	6.34	7.40
33	135	5.29	6.20	134	5.59	6.54	132	5.90	6.89	131	6.22	7.26
34	137	5.19	6.08	136	5.49	6.42	134	5.79	6.76	133	6.10	7.12
35	139	5.10	5.97	138	5.39	6.30	136	5.69	6.64	135	6.00	6.99
36	141	5.01	5.86	140	5.30	6.18	138	5.59	6.52	137	5.89	6.86
37	143	4.93	5.76	142	5.21	6.08	140	5.50	6.40	139	5.80	6.74
38	145	4.85	5.66	143	5.12	5.97	142	5.41	6.30	141	5.70	6.63
39	147	4.77	5.57	145	5.04	5.87	144	5.32	6.19	142	5.61	6.52
40	149	4.70	5.48	147	4.97	5.78	146	5.24	6.09	144	5.53	6.41
41	151	4.63	5.39	149	4.89	5.69	147	5.16	6.00	146	5.44	6.31
42	152	4.56	5.31	151	4.82	5.60	149	5.09	5.90	148	5.36	6.22
43	154	4.50	5.23	153	4.75	5.52	151	5.01	5.82	149	5.29	6.12
44	156	4.43	5.15	154	4.68	5.44	153	4.94	5.73	151	5.21	6.03
45	158	4.37	5.08	156	4.62	5.36	155	4.88	5.65	153	5.14	5.95
46	160	4.31	5.01	158	4.56	5.28	156	4.81	5.57	155	5.07	5.86
47	161	4.26	4.94	160	4.50	5.21	158	4.75	5.49	156	5.01	5.78
48	163	4.20	4.87	161	4.44	5.14	160	4.69	5.42	158	4.94	5.71
49	165	4.15	4.81	163	4.39	5.07	161	4.63	5.35	160	4.88	5.63
50	166	4.10	4.75	165	4.33	5.01	163	4.57	5.28	161	4.82	5.56
52	170	4.00	4.63	168	4.23	4.88	166	4.46	5.15	164	4.70	5.42
54	173	3.91	4.52	171	4.13	4.77	169	4.36	5.02	168	4.60	5.29
56	176	3.82	4.41	174	4.04	4.66	172	4.26	4.91	171	4.50	5.17
58	179	3.74	4.31	177	3.95	4.55	175	4.17	4.80	174	4.40	5.05
60	182	3.67	4.22	180	3.87	4.46	178	4.09	4.70	177	4.31	4.94
62	185	3.59	4.13	183	3.80	4.36	181	4.01	4.60	180	4.22	4.84
64	188	3.52	4.05	186	3.72	4.27	184	3.93	4.51	182	4.14	4.74
66	191	3.46	3.97	189	3.65	4.19	187	3.86	4.42	185	4.07	4.65
68	194	3.39	3.90	192	3.59	4.11	190	3.79	4.33	188	3.99	4.56
70	197	3.33	3.82	195	3.52	4.04	193	3.72	4.25	191	3.92	4.48
72	200	3.28	3.76	198	3.46	3.96	195	3.66	4.18	193	3.85	4.40
74	202	3.22	3.69	200	3.41	3.89	198	3.59	4.10	196	3.79	4.32
76	205	3.17	3.63	203	3.35	3.83	201	3.54	4.03	199	3.73	4.25
78	208	3.12	3.57	206	3.30	3.76	203	3.48	3.97	201	3.67	4.18
80	210	3.07	3.51	208	3.25	3.70	206	3.43	3.90	204	3.61	4.11
82	213	3.03	3.45	211	3.20	3.65	209	3.38	3.84	206	3.56	4.05
84	216	2.98	3.40	213	3.15	3.59	211	3.33	3.78	209	3.51	3.98
86	218	2.94	3.35	216	3.11	3.54	214	3.28	3.73	211	3.46	3.92
88	221	2.90	3.30	218	3.06	3.48	216	3.23	3.67	214	3.41	3.87
90	223	2.86	3.25	221	3.02	3.43	219	3.19	3.62	216	3.36	3.81
92	226	2.82	3.21	223	2.98	3.39	221	3.15	3.57	219	3.32	3.76
94	228	2.78	3.16	226	2.94	3.34	223	3.10	3.52	221	3.27	3.71

表 41-10 清水水力坡降表(九)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	2.50			2.55			2.60			2.65		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
21	103	8.64	10.20	102	9.09	10.72	101	9.55	11.26	100	10.03	11.81
22	106	8.40	9.90	105	8.83	10.41	104	9.28	10.93	103	9.75	11.46
23	108	8.17	9.63	107	8.60	10.12	106	9.03	10.62	105	9.49	11.14
24	111	7.96	9.37	109	8.37	9.84	108	8.80	10.33	107	9.24	10.84
25	113	7.76	9.12	112	8.17	9.59	111	8.58	10.07	110	9.01	10.56
26	115	7.58	8.90	114	7.97	9.35	113	8.38	9.82	112	8.80	10.30
27	117	7.40	8.68	116	7.79	9.13	115	8.19	9.58	114	8.60	10.05
28	119	7.24	8.48	118	7.62	8.92	117	8.01	9.36	116	8.41	9.82
29	122	7.09	8.29	120	7.46	8.72	119	7.84	9.15	118	8.23	9.60
30	124	6.94	8.12	122	7.30	8.53	121	7.68	8.95	120	8.06	9.39
31	126	6.80	7.95	124	7.16	8.35	123	7.52	8.77	122	7.90	9.20
32	128	6.67	7.79	126	7.02	8.18	125	7.38	8.59	124	5.75	9.01
33	130	6.55	7.63	128	6.89	8.02	127	7.24	8.42	126	7.60	8.83
34	132	6.43	7.49	130	6.76	7.87	129	7.11	8.26	128	7.47	8.67
35	134	6.32	7.35	132	6.64	7.73	131	6.98	8.11	130	7.33	8.51
36	135	6.21	7.22	134	6.53	7.59	133	6.86	7.97	132	7.21	8.35
37	137	6.10	7.09	136	6.42	7.45	135	6.75	7.83	133	7.09	8.21
38	139	6.01	6.97	138	6.32	7.33	136	6.64	7.69	135	6.97	8.07
39	141	5.91	6.86	140	6.22	7.21	138	6.54	7.57	137	6.86	7.94
40	143	5.82	6.75	141	6.12	7.09	140	6.44	7.44	139	6.76	7.81
41	145	5.73	6.64	143	6.03	6.98	142	6.34	7.33	140	6.66	7.69
42	146	5.65	6.54	145	5.94	6.87	143	6.25	7.21	142	6.56	7.57
43	148	5.57	6.44	147	5.86	6.77	145	6.16	7.11	144	6.46	7.45
44	150	5.49	6.35	148	5.78	6.67	147	6.07	7.00	145	6.37	7.34
45	151	5.41	6.26	150	5.70	6.57	148	5.99	6.90	147	6.29	7.24
46	153	5.34	6.17	152	5.62	6.48	150	5.91	6.81	149	6.20	7.14
47	155	5.27	6.08	153	5.55	6.39	152	5.83	6.71	150	6.12	7.04
48	156	5.20	6.00	155	5.48	6.31	153	5.75	6.62	152	6.04	6.95
49	158	5.14	5.92	156	5.41	6.22	155	5.68	6.53	153	5.97	9.85
50	160	5.08	5.85	158	5.34	6.14	156	5.61	6.45	155	5.89	6.77
52	163	4.95	5.70	161	5.21	5.99	160	5.48	6.29	158	8.75	6.60
54	166	4.84	5.56	164	5.09	5.85	163	5.35	6.14	161	5.62	6.44
56	169	4.73	5.44	167	4.98	5.71	166	5.24	6.00	164	5.50	6.29
58	172	4.63	5.32	170	4.88	5.59	169	5.12	5.86	167	5.38	6.15
60	175	4.54	5.20	173	4.78	5.47	171	5.02	5.74	170	5.27	6.02
62	178	4.45	5.09	176	4.68	5.35	174	4.92	5.62	173	5.17	5.89
64	181	4.36	4.99	179	4.59	5.24	177	4.82	5.51	175	5.07	5.77
66	183	4.28	4.89	182	4.50	5.14	180	4.73	5.40	178	4.97	5.66
68	186	4.20	4.80	184	4.42	5.04	182	4.65	5.29	181	4.88	5.55
70	189	4.13	4.71	187	4.34	4.95	185	4.57	5.20	183	4.80	5.45
72	191	4.06	4.63	190	4.27	4.86	188	4.49	5.10	186	4.71	5.35
74	194	3.99	4.55	192	4.20	4.78	190	4.41	5.02	189	4.63	5.26
76	197	3.93	4.47	195	4.13	4.70	193	4.34	4.93	191	4.56	5.17
78	199	3.86	4.39	197	4.07	4.62	195	4.27	4.85	194	4.49	5.09
80	202	3.80	4.32	200	4.00	4.54	198	4.21	4.77	196	4.42	5.00
82	204	3.75	4.26	202	3.94	4.47	200	4.14	4.70	198	4.35	4.93
84	207	3.69	4.19	205	3.89	4.40	203	4.08	4.62	201	4.29	4.85
86	209	3.64	4.13	207	3.83	4.34	205	4.03	4.55	203	4.23	4.78
88	212	3.59	4.07	210	3.78	4.27	208	3.97	4.49	206	4.17	4.71
90	214	3.54	4.01	212	3.72	4.21	210	3.91	4.42	208	4.11	4.64
92	216	3.49	3.95	214	3.67	4.15	212	3.86	4.36	210	4.06	4.57
94	219	3.45	3.90	217	3.63	4.10	215	3.81	4.30	213	4.00	4.51

表 41-11 清水水力坡降表(十)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	2.70			2.75			2.80			2.85		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
21	100	10.52	12.38	99	11.03	12.96	98	11.55	13.56	97	12.09	14.18
22	102	10.23	12.01	101	10.72	12.58	100	11.23	13.16	99	11.75	13.76
23	104	9.95	11.67	103	10.43	12.22	102	10.93	12.79	101	11.44	13.37
24	106	9.70	11.36	105	10.16	11.89	104	10.65	12.45	104	11.14	13.01
25	109	9.46	11.07	108	9.91	11.59	107	10.38	12.12	106	10.87	12.67
26	111	9.23	10.79	110	9.68	11.30	109	10.14	11.82	108	10.61	12.36
27	113	9.02	10.53	112	9.46	11.03	111	9.90	11.54	110	10.37	12.06
28	115	8.82	10.29	114	9.25	10.77	113	9.69	11.27	112	10.14	11.79
29	117	8.63	10.06	116	9.05	10.53	115	9.48	11.02	114	9.92	11.52
30	119	8.46	9.84	118	8.87	10.31	117	9.29	10.78	116	9.72	11.27
31	121	8.29	9.64	120	8.69	10.09	119	9.10	10.56	118	9.52	11.04
32	123	8.13	9.44	122	8.52	9.89	121	8.92	10.35	120	9.34	10.82
33	125	7.98	9.26	124	8.36	9.70	122	8.76	10.14	121	9.17	10.61
34	127	7.83	9.08	125	8.21	9.51	124	8.60	9.95	123	9.00	10.40
35	128	7.69	8.92	127	8.07	9.34	126	8.45	9.77	125	8.84	10.21
36	130	7.56	8.76	129	7.93	9.17	128	8.30	9.59	127	8.69	10.03
37	132	7.44	8.60	131	7.80	9.01	130	8.17	9.43	129	8.54	9.85
38	134	7.32	8.46	133	7.67	8.86	131	8.03	9.27	130	8.41	9.69
39	136	7.20	8.32	134	7.55	8.71	133	7.91	9.11	132	8.27	9.53
40	137	7.09	8.18	136	7.43	8.57	135	7.78	8.97	134	8.15	9.37
41	139	6.98	8.05	138	7.32	8.43	137	7.67	8.82	135	8.02	9.23
42	141	6.88	7.93	139	7.21	8.30	138	7.55	8.69	137	7.91	9.08
43	142	6.78	7.81	141	7.11	8.18	140	7.45	8.56	139	7.79	8.95
44	144	6.69	7.70	143	7.01	8.06	141	7.34	8.43	140	7.68	8.82
45	146	6.60	7.59	144	6.91	7.94	143	7.24	8.31	142	7.58	8.69
46	147	6.51	7.48	146	6.82	7.83	145	7.14	8.20	143	7.48	8.57
47	149	6.42	7.38	148	6.73	7.73	146	7.05	8.08	145	7.38	8.45
48	150	6.34	7.28	149	6.65	7.62	148	6.96	7.98	146	7.28	8.34
49	152	6.26	7.18	151	6.56	7.52	149	6.87	7.87	148	7.19	8.23
50	154	6.18	7.09	152	6.48	7.43	151	6.79	7.77	149	7.10	8.12
52	157	6.04	6.91	155	6.33	7.24	154	6.63	7.58	152	6.94	7.92
54	160	5.90	9.75	158	6.18	7.07	157	6.48	7.39	155	6.78	7.73
56	163	5.77	6.59	161	6.05	6.90	160	6.33	7.22	158	6.63	7.55
58	165	6.65	6.45	164	5.92	6.75	162	6.20	7.06	161	6.49	7.38
60	168	5.53	6.31	167	5.80	6.61	165	6.07	6.91	164	6.35	7.23
62	171	5.42	6.18	169	5.68	6.47	168	5.95	6.77	166	6.23	7.07
64	174	5.32	6.05	172	5.57	6.34	171	5.84	6.63	169	6.11	6.93
66	176	5.22	5.93	175	5.47	6.21	173	5.73	6.50	172	5.99	6.80
68	179	5.12	5.82	177	5.37	6.10	176	5.62	6.38	174	5.88	6.67
70	182	5.03	5.71	180	5.27	5.98	178	5.52	6.26	177	5.78	6.54
72	184	4.94	5.61	183	5.18	5.88	181	5.43	6.15	179	5.68	6.43
74	187	4.86	5.51	185	5.10	5.77	183	5.34	6.04	182	5.59	6.31
76	189	4.78	5.42	188	5.01	5.68	186	5.25	5.94	184	5.50	6.21
78	192	4.71	5.33	190	4.94	5.58	188	5.17	5.84	187	5.41	6.11
80	194	4.64	5.24	192	4.86	5.49	191	5.09	5.75	189	5.33	6.01
82	197	4.57	5.16	195	4.79	5.40	193	5.01	5.66	191	5.25	5.91
84	199	4.50	5.08	197	4.72	5.32	195	4.94	5.57	194	5.17	5.82
86	201	4.43	5.01	200	4.65	5.24	198	4.87	5.48	196	5.10	5.73
88	204	4.37	4.93	202	4.58	5.17	200	4.80	5.40	198	5.02	5.65
90	206	4.31	4.86	204	4.52	5.09	202	4.73	5.33	201	4.96	5.57
92	208	4.26	4.79	206	4.46	5.02	205	4.67	5.23	203	4.89	5.49
94	211	4.20	4.73	209	4.40	4.95	207	4.61	5.18	205	4.82	5.42

表 41-12 清水水力坡降表(十一)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}								
	2.90			2.95			3.00		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
21	96	12.64	14.81	95	13.21	15.46	94	13.80	16.13
22	98	12.29	14.37	97	12.84	15.01	97	13.41	15.65
23	100	11.96	13.97	100	12.50	14.58	99	13.05	15.21
24	103	11.65	13.59	102	12.17	14.19	101	12.71	14.80
25	105	11.36	13.24	104	11.87	13.82	103	12.40	14.42
26	107	11.09	12.91	106	11.59	13.48	105	12.10	14.06
27	109	10.84	12.60	108	11.33	13.16	107	11.83	13.72
28	111	10.60	12.31	110	11.08	12.85	109	11.57	13.41
29	113	10.37	12.04	112	10.84	12.57	111	11.32	13.11
30	115	10.16	11.78	114	10.62	12.30	113	11.09	12.83
31	117	9.96	11.53	116	10.41	12.04	115	10.87	12.56
32	119	9.77	11.30	118	10.21	11.80	117	10.66	12.31
33	120	9.58	11.08	119	10.02	11.57	118	10.46	12.07
34	122	9.41	10.87	121	9.83	11.35	120	10.27	11.84
35	124	9.24	10.67	123	9.66	11.14	122	10.09	11.62
36	126	9.09	10.48	125	9.49	10.94	124	9.91	11.41
37	127	8.94	10.29	126	9.34	10.75	125	9.75	11.21
38	129	8.79	10.12	128	9.19	10.56	127	9.59	11.02
39	131	8.65	9.95	130	9.04	10.39	129	9.44	10.84
40	133	8.52	9.79	131	8.90	10.22	130	9.29	10.66
41	134	8.39	9.64	133	8.77	10.06	132	9.15	10.50
42	136	8.27	9.49	135	9.64	9.91	134	9.02	10.34
43	137	8.15	9.35	136	8.51	9.76	135	8.89	10.18
44	139	8.03	9.21	138	8.40	9.62	137	8.77	10.03
45	141	7.93	9.08	139	8.28	9.48	138	8.65	9.89
46	142	7.82	8.95	141	8.17	9.35	140	8.53	9.75
47	144	7.72	8.83	142	8.06	9.22	141	8.42	9.62
48	145	7.62	8.71	144	7.96	9.09	143	8.31	9.49
49	147	7.52	8.60	145	7.86	8.97	144	8.21	9.36
50	148	7.43	8.49	147	7.76	8.86	146	8.11	9.24
52	151	7.25	8.27	150	7.58	8.64	149	7.91	9.01
54	154	7.09	8.08	153	7.41	8.43	151	7.73	8.80
56	157	6.93	7.89	155	7.24	8.24	154	7.56	8.59
58	160	6.78	7.71	158	7.09	8.05	157	7.40	8.40
60	162	6.64	7.55	161	6.94	7.88	160	7.25	8.22
62	165	6.51	7.39	164	6.80	7.72	162	7.10	8.05
64	168	6.39	7.24	166	6.67	7.56	165	6.97	7.89
66	170	6.27	7.10	169	6.55	7.41	167	6.84	7.73
68	173	6.15	6.97	171	6.43	7.27	170	6.71	7.59
70	175	6.04	6.84	174	6.32	7.14	172	6.60	7.45
72	178	5.94	6.71	176	6.21	7.01	175	6.48	7.31
74	180	5.84	6.60	179	6.10	6.89	177	6.37	7.18
76	183	5.75	6.49	181	6.01	6.77	180	6.27	7.06
78	185	5.66	6.38	183	5.91	6.66	182	6.17	6.95
80	187	5.57	6.28	186	5.82	6.55	184	6.08	6.83
82	190	5.49	6.18	188	5.73	6.45	187	5.99	6.73
84	192	5.41	6.08	190	5.65	6.35	189	5.90	6.62
86	194	5.33	5.99	193	5.57	6.25	191	5.81	6.52
88	197	5.25	5.90	195	5.49	6.16	193	5.73	6.43
90	199	5.18	5.82	197	5.41	6.07	195	5.65	6.34
92	201	5.11	5.74	199	5.34	5.99	198	5.58	6.25
94	203	5.05	5.66	201	5.27	5.91	200	5.50	6.16

表 41-13 清水水力坡降表(十二)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	0.80			0.90			1.00			1.05		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
64	319	0.242	0.301	301	0.325	0.400	285	0.424	0.518	279	0.480	0.583
66	324	0.237	0.295	306	0.319	0.393	290	0.416	0.508	283	0.471	0.572
68	329	0.233	0.289	310	0.313	0.385	294	0.409	0.498	287	0.462	0.561
70	334	0.229	0.284	315	0.308	0.378	299	0.401	0.489	291	0.454	0.551
72	339	0.225	0.279	319	0.303	0.371	303	0.394	0.480	295	0.446	0.541
74	343	0.221	0.274	324	0.297	0.365	307	0.388	0.472	300	0.439	0.532
76	348	0.218	0.269	328	0.293	0.359	311	0.382	0.464	304	0.432	0.523
78	352	0.214	0.265	332	0.288	0.353	315	0.376	0.456	308	0.425	0.514
80	357	0.211	0.261	336	0.284	0.347	319	0.370	0.449	311	0.418	0.506
82	361	0.208	0.256	341	0.279	0.342	323	0.364	0.442	315	0.412	0.498
84	366	0.205	0.253	345	0.275	0.336	327	0.359	0.435	319	0.406	0.490
86	370	0.202	0.249	349	0.271	0.331	331	0.354	0.428	323	0.400	0.483
88	374	0.1990	0.245	353	0.268	0.326	335	0.349	0.422	327	0.394	0.476
90	378	0.1963	0.242	357	0.264	0.322	339	0.344	0.416	330	0.389	0.469
92	383	0.1936	0.238	361	0.260	0.317	342	0.339	0.410	334	0.384	0.462
94	387	0.1911	0.235	365	0.257	0.313	346	0.335	0.405	338	0.379	0.456
96	391	0.1887	0.232	369	0.254	0.309	350	0.331	0.399	341	0.374	0.450
98	395	0.1863	0.229	372	0.250	0.305	353	0.327	0.394	345	0.369	0.444
100	399	0.1840	0.226	376	0.247	0.301	357	0.323	0.389	348	0.365	0.438
102	403	0.1818	0.223	380	0.244	0.297	360	0.319	0.384	352	0.360	0.433
104	407	0.1796	0.220	384	0.241	0.293	364	0.315	0.379	355	0.356	0.427
106	411	0.1775	0.218	387	0.239	0.290	367	0.311	0.375	359	0.352	0.422
108	415	0.1755	0.215	391	0.236	0.286	371	0.308	0.370	362	0.348	0.417
110	418	0.1736	0.212	394	0.233	0.283	374	0.304	0.366	365	0.344	0.412
112	422	0.1716	0.210	398	0.231	0.280	378	0.301	0.362	369	0.340	0.407
114	426	0.1698	0.208	402	0.228	0.277	381	0.298	0.357	372	0.337	0.403
116	430	0.1680	0.205	405	0.226	0.273	384	0.294	0.354	375	0.333	0.398
118	433	0.1662	0.203	409	0.223	0.270	388	0.291	0.350	378	0.330	0.394
120	437	0.1645	0.201	412	0.221	0.268	391	0.288	0.346	381	0.326	0.390
122	441	0.1629	0.1987	415	0.219	0.265	394	0.285	0.342	385	0.323	0.386
124	444	0.1613	0.1967	419	0.217	0.262	397	0.283	0.339	388	0.320	0.382
126	448	0.1597	0.1947	422	0.215	0.259	401	0.280	0.335	391	0.317	0.378
128	451	0.1582	0.1927	426	0.213	0.257	404	0.277	0.332	394	0.314	0.374
130	455	0.1567	0.1908	429	0.211	0.254	407	0.275	0.329	397	0.311	0.370
132	458	0.1552	0.1889	432	0.209	0.252	410	0.272	0.325	400	0.308	0.367
134	462	0.1538	0.1871	435	0.207	0.249	413	0.270	0.322	403	0.305	0.363
136	465	0.1524	0.1853	439	0.205	0.247	416	0.267	0.319	406	0.302	0.360
138	469	0.1510	0.1836	442	0.203	0.245	419	0.265	0.316	409	0.299	0.356
140	472	0.1497	0.1819	445	0.201	0.242	422	0.262	0.313	412	0.297	0.353
142	475	0.1484	0.1803	448	0.1995	0.240	425	0.260	0.310	415	0.294	0.350
144	479	0.1471	0.1787	451	0.1978	0.238	428	0.258	0.308	418	0.292	0.347
146	482	0.1459	0.1771	454	0.1961	0.236	431	0.256	0.305	421	0.289	0.344
148	485	0.1447	0.1755	458	0.1945	0.234	434	0.254	0.302	424	0.287	0.341
150	489	0.1435	0.1740	461	0.1929	0.232	437	0.252	0.300	426	0.284	0.338
152	492	0.1423	0.1726	464	0.1914	0.230	440	0.250	0.297	429	0.282	0.335
154	495	0.1412	0.1711	467	0.1898	0.228	443	0.248	0.295	432	0.280	0.332
156	498	0.1401	0.1697	470	0.1883	0.226	446	0.246	0.292	435	0.278	0.329
158	501	0.1390	0.1683	473	0.1869	0.224	449	0.244	0.290	438	0.276	0.327
160	505	0.1379	0.1670	476	0.1854	0.222	451	0.242	0.288	440	0.273	0.324
162	508	0.1369	0.1657	479	0.1840	0.221	454	0.240	0.285	443	0.271	0.321
164	511	0.1359	0.1644	482	0.1826	0.219	457	0.238	0.283	446	0.269	0.319
166	514	0.1349	0.1631	485	0.1813	0.217	460	0.236	0.281	449	0.267	0.316

表 41-14 清水水力坡降表(十三)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.10			1.15			1.20			1.25		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
64	272	0.539	0.654	266	0.603	0.729	261	0.672	0.809	255	0.745	0.895
66	276	0.529	0.641	270	0.592	0.715	265	0.659	0.793	259	0.731	0.877
68	281	0.520	0.629	274	0.581	0.701	269	0.647	0.778	263	0.718	0.860
70	285	0.510	0.617	278	0.571	0.688	273	0.636	0.764	267	0.705	0.845
72	289	0.502	0.606	282	0.561	0.676	276	0.625	0.750	271	0.693	0.829
74	293	0.493	0.596	286	0.552	0.664	280	0.615	0.737	275	0.682	0.815
76	297	0.485	0.586	290	0.543	0.653	284	0.605	0.725	278	0.671	0.801
78	300	0.478	0.576	294	0.535	0.642	288	0.595	0.713	282	0.660	0.788
80	304	0.470	0.567	298	0.526	0.632	291	0.586	0.701	285	0.650	0.775
82	308	0.463	0.558	301	0.518	0.622	295	0.577	0.690	289	0.640	0.763
84	312	0.456	0.549	305	0.511	0.612	299	0.569	0.680	293	0.631	0.751
86	316	0.450	0.541	309	0.503	0.603	302	0.561	0.669	296	0.622	0.740
88	319	0.444	0.533	312	0.496	0.594	306	0.553	0.660	299	0.613	0.729
90	323	0.438	0.525	316	0.490	0.586	309	0.545	0.650	303	0.605	0.719
92	326	0.432	0.518	319	0.483	0.578	312	0.538	0.641	306	0.597	0.709
94	330	0.426	0.511	323	0.477	0.570	316	0.531	0.632	309	0.589	0.699
96	333	0.421	0.504	326	0.471	0.562	319	0.524	0.624	313	0.581	0.690
98	337	0.415	0.497	329	0.465	0.555	322	0.518	0.616	316	0.574	0.680
100	340	0.410	0.491	333	0.459	0.547	326	0.511	0.608	319	0.567	0.672
102	344	0.405	0.485	336	0.453	0.540	329	0.505	0.600	322	0.560	0.663
104	347	0.400	0.479	339	0.448	0.534	332	0.499	0.593	325	0.553	0.655
106	350	0.396	0.473	343	0.443	0.527	335	0.493	0.585	329	0.547	0.647
108	354	0.391	0.467	346	0.438	0.521	339	0.488	0.578	332	0.541	0.639
110	357	0.387	0.462	349	0.433	0.515	342	0.482	0.572	335	0.535	0.632
112	360	0.383	0.456	352	0.428	0.509	345	0.477	0.565	338	0.529	0.625
114	363	0.379	0.451	355	0.424	0.503	348	0.472	0.559	341	0.523	0.617
116	366	0.375	0.446	358	0.419	0.498	351	0.467	0.552	344	0.518	0.611
118	370	0.371	0.411	361	0.415	0.492	354	0.462	0.546	347	0.512	0.604
120	373	0.367	0.437	364	0.410	0.487	357	0.457	0.541	350	0.507	0.597
122	376	0.363	0.432	368	0.406	0.482	360	0.453	0.535	353	0.502	0.591
124	379	0.360	0.428	371	0.402	0.477	363	0.448	0.529	355	0.497	0.585
126	382	0.356	0.423	374	0.398	0.472	366	0.444	0.524	358	0.492	0.579
128	385	0.353	0.419	376	0.395	0.467	369	0.439	0.519	361	0.487	0.573
130	388	0.349	0.415	379	0.391	0.463	371	0.435	0.513	364	0.483	0.568
132	391	0.346	0.411	382	0.387	0.458	374	0.431	0.508	367	0.478	0.562
134	394	0.343	0.407	385	0.384	0.454	377	0.427	0.504	369	0.474	0.557
136	397	0.340	0.403	388	0.380	0.449	380	0.423	0.499	372	0.469	0.551
138	400	0.337	0.399	391	0.377	0.445	383	0.420	0.494	375	0.465	0.546
140	403	0.334	0.396	394	0.373	0.441	385	0.416	0.490	378	0.461	0.541
142	405	0.331	0.392	397	0.370	0.437	388	0.412	0.485	380	0.457	0.538
144	408	0.328	0.388	399	0.367	0.433	391	0.409	0.481	383	0.453	0.531
146	411	0.325	0.385	402	0.364	0.429	394	0.405	0.477	386	0.449	0.527
148	414	0.323	0.382	405	0.361	0.426	396	0.402	0.472	388	0.446	0.522
150	417	0.320	0.378	408	0.358	0.422	399	0.399	0.468	391	0.442	0.518
152	419	0.317	0.375	410	0.355	0.418	402	0.395	0.464	393	0.439	0.513
154	422	0.315	0.372	413	0.352	0.415	404	0.392	0.461	396	0.435	0.509
156	425	0.312	0.369	416	0.349	0.411	407	0.389	0.457	399	0.432	0.505
158	428	0.310	0.366	418	0.347	0.408	409	0.386	0.453	401	0.428	0.501
160	430	0.308	0.363	421	0.344	0.405	412	0.383	0.449	404	0.425	0.497
162	433	0.305	0.360	424	0.341	0.402	415	0.380	0.446	406	0.422	0.493
164	436	0.303	0.357	426	0.339	0.398	417	0.377	0.442	409	0.419	0.489
166	438	0.301	0.355	429	0.336	0.395	420	0.375	0.439	411	0.415	0.485

表 41-15 清水水力坡降表(十四)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.30			1.35			1.40			1.45		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
76	273	0.741	0.882	268	0.815	0.968	263	0.894	1.059	258	0.977	1.154
78	276	0.729	0.868	271	0.802	0.952	266	0.880	1.041	262	0.962	1.135
80	280	0.718	0.854	275	0.790	0.937	270	0.866	1.024	265	0.947	1.117
82	283	0.707	0.840	278	0.778	0.922	273	0.853	1.008	268	0.933	1.099
84	287	0.697	0.827	281	0.767	0.908	276	0.841	0.993	272	0.919	1.082
86	290	0.687	0.815	285	0.756	0.894	280	0.829	0.978	275	0.906	1.066
88	294	0.677	0.803	288	0.745	0.881	283	0.817	0.964	278	0.893	1.051
90	297	0.668	0.791	291	0.735	0.868	286	0.806	0.950	281	0.881	1.036
92	300	0.659	0.780	295	0.725	0.856	289	0.795	0.936	284	0.869	1.021
94	303	0.650	0.770	298	0.716	0.844	292	0.785	0.924	287	0.858	1.007
96	307	0.642	0.759	301	0.706	0.833	295	0.775	0.911	290	0.847	0.994
98	310	0.634	0.749	304	0.698	0.822	299	0.765	0.899	293	0.836	0.980
100	313	0.626	0.740	307	0.689	0.812	302	0.756	0.888	296	0.826	0.968
102	316	0.619	0.730	310	0.681	0.801	305	0.746	0.876	299	0.816	0.956
104	319	0.611	0.721	313	0.673	0.791	308	0.738	0.866	302	0.806	0.944
106	322	0.604	0.712	316	0.665	0.782	310	0.729	0.855	305	0.797	0.932
108	325	0.597	0.704	319	0.657	0.772	313	0.721	0.845	308	0.788	0.921
110	328	0.591	0.696	322	0.650	0.763	316	0.713	0.835	311	0.779	0.910
112	331	0.584	0.688	325	0.643	0.755	319	0.705	0.825	314	0.771	0.900
114	334	0.578	0.680	328	0.636	0.746	322	0.697	0.816	316	0.762	0.890
116	337	0.572	0.672	331	0.629	0.738	325	0.690	0.807	319	0.754	0.880
118	340	0.566	0.665	334	0.622	0.730	328	0.683	0.798	322	0.746	0.870
120	343	0.560	0.658	336	0.616	0.722	330	0.676	0.790	325	0.739	0.861
122	346	0.554	0.651	339	0.610	0.714	333	0.669	0.781	327	0.731	0.852
124	348	0.549	0.644	342	0.604	0.707	336	0.662	0.773	330	0.724	0.843
126	351	0.543	0.638	345	0.598	0.700	339	0.656	0.765	333	0.717	0.834
128	354	0.538	0.631	347	0.592	0.693	341	0.649	0.758	335	0.710	0.826
130	357	0.533	0.625	350	0.587	0.686	344	0.643	0.750	338	0.703	0.818
132	360	0.528	0.619	353	0.581	0.679	346	0.637	0.743	340	0.697	0.810
134	362	0.523	0.613	356	0.576	0.673	349	0.631	0.736	343	0.690	0.802
136	365	0.519	0.607	358	0.571	0.666	352	0.626	0.729	346	0.684	0.794
138	368	0.514	0.601	361	0.566	0.660	354	0.620	0.722	348	0.678	0.787
140	370	0.509	0.596	363	0.561	0.654	357	0.615	0.715	351	0.672	0.780
142	373	0.505	0.591	366	0.556	0.648	359	0.609	0.709	353	0.666	0.773
144	376	0.501	0.585	369	0.551	0.642	362	0.604	0.702	356	0.661	0.766
146	378	0.496	0.580	371	0.546	0.637	364	0.599	0.696	358	0.655	0.759
148	381	0.492	0.575	374	0.542	0.631	367	0.594	0.690	360	0.650	0.752
150	383	0.488	0.570	376	0.537	0.626	369	0.589	0.684	363	0.644	0.746
152	386	0.484	0.565	379	0.533	0.620	372	0.585	0.678	365	0.639	0.740
154	388	0.480	0.561	381	0.529	0.615	374	0.580	0.673	368	0.634	0.734
156	391	0.477	0.556	384	0.525	0.610	377	0.575	0.667	370	0.629	0.727
158	393	0.473	0.551	386	0.520	0.605	379	0.571	0.662	372	0.624	0.722
160	396	0.469	0.547	388	0.516	0.600	381	0.566	0.656	375	0.619	0.716
162	398	0.466	0.543	391	0.513	0.595	384	0.562	0.651	377	0.615	0.710
164	401	0.462	0.538	393	0.509	0.591	386	0.558	0.646	379	0.610	0.704
166	403	0.459	0.534	396	0.505	0.586	389	0.554	0.641	382	0.605	0.699
168	406	0.456	0.530	398	0.501	0.582	391	0.550	0.636	384	0.601	0.694
170	408	0.452	0.526	400	0.498	0.577	393	0.546	0.631	386	0.597	0.688
172	410	0.449	0.522	403	0.494	0.573	396	0.542	0.627	389	0.592	0.683
174	413	0.446	0.518	405	0.491	0.569	398	0.538	0.622	391	0.588	0.678
176	415	0.443	0.515	407	0.487	0.565	400	0.534	0.617	393	0.584	0.673
178	418	0.440	0.511	410	0.484	0.560	402	0.531	0.613	395	0.580	0.668

表 41-16 清水水力坡降表(十五)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.50			1.55			1.60			1.65		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
76	254	1.065	1.255	250	1.158	1.361	246	1.255	1.472	242	1.358	1.588
78	257	1.048	1.234	253	1.140	1.338	249	1.235	1.448	245	1.336	1.562
80	261	1.032	1.214	256	1.122	1.317	252	1.216	1.424	248	1.316	1.537
82	264	1.017	1.195	260	1.105	1.296	255	1.198	1.402	252	1.296	1.513
84	267	1.002	1.177	263	1.089	1.276	259	1.181	1.380	255	1.277	1.490
86	270	0.988	1.159	266	1.073	1.257	262	1.164	1.360	258	1.259	1.467
88	273	0.974	1.142	269	1.058	1.239	265	1.147	1.340	261	1.241	1.446
90	276	0.960	1.126	272	1.044	1.221	268	1.132	1.321	264	1.224	1.425
92	279	0.948	1.110	275	1.030	1.204	271	1.117	1.302	266	1.208	1.405
94	282	0.935	1.095	278	1.016	1.187	274	1.102	1.284	269	1.192	1.386
96	285	0.923	1.080	281	1.003	1.171	276	1.088	1.267	272	1.176	1.367
98	288	0.912	1.066	284	0.991	1.156	279	1.074	1.250	275	1.162	1.349
100	291	0.900	1.052	287	0.979	1.141	282	1.061	1.234	278	1.147	1.332
102	294	0.889	1.039	289	0.967	1.127	285	1.048	1.219	281	1.134	1.315
104	297	0.879	1.026	292	0.955	1.113	288	1.036	1.203	283	1.120	1.299
106	300	0.869	1.014	295	0.944	1.099	290	1.024	1.189	286	1.107	1.283
108	303	0.859	1.002	298	0.933	1.086	293	1.012	1.175	289	1.095	1.268
110	306	0.849	0.990	301	0.923	1.073	296	1.001	1.161	291	1.082	1.253
112	308	0.840	0.978	303	0.913	1.061	299	0.990	1.148	294	1.070	1.238
114	311	0.831	0.967	306	0.903	1.049	301	0.979	1.135	297	1.059	1.224
116	314	0.822	0.957	309	0.893	1.037	304	0.969	1.122	299	1.048	1.211
118	316	0.813	0.946	311	0.884	1.026	306	0.959	1.110	302	1.037	1.198
120	319	0.805	0.936	314	0.875	1.015	309	0.949	1.098	304	1.026	1.185
122	322	0.797	0.926	317	0.866	1.004	312	0.939	1.086	307	1.016	1.172
124	324	0.789	0.917	319	0.858	0.994	314	0.930	1.075	309	1.006	1.160
126	327	0.781	0.907	322	0.849	0.984	317	0.921	1.064	312	0.996	1.148
128	330	0.774	0.898	324	0.841	0.974	319	0.912	1.053	314	0.986	1.137
130	332	0.767	0.889	327	0.833	0.964	322	0.903	1.043	317	0.977	1.125
132	335	0.759	0.880	329	0.825	0.955	324	0.895	1.033	319	0.968	1.114
134	337	0.752	0.872	332	0.818	0.946	327	0.887	1.023	322	0.959	1.104
136	340	0.746	0.864	334	0.810	0.937	329	0.879	1.013	324	0.950	1.093
138	342	0.739	0.856	337	0.803	0.928	331	0.871	1.004	326	0.942	1.083
140	345	0.733	0.848	339	0.796	0.919	334	0.863	0.994	329	0.934	1.073
142	347	0.726	0.840	342	0.789	0.911	336	0.856	0.985	331	0.925	1.063
144	350	0.720	0.833	344	0.783	0.903	339	0.848	0.977	333	0.918	1.054
146	352	0.714	0.825	346	0.776	0.895	341	0.841	0.968	336	0.910	1.045
148	354	0.708	0.818	349	0.770	0.887	343	0.834	0.960	338	0.902	1.035
150	357	0.702	0.811	351	0.763	0.880	345	0.827	0.951	340	0.895	1.027
152	359	0.696	0.804	353	0.757	0.872	348	0.821	0.943	342	0.888	1.018
154	362	0.691	0.798	356	0.751	0.865	350	0.814	0.935	345	0.881	1.009
156	364	0.685	0.791	358	0.745	0.858	352	0.808	0.928	347	0.874	1.001
158	366	0.680	0.784	360	0.739	0.851	355	0.802	0.920	349	0.867	0.993
160	369	0.675	0.778	363	0.734	0.844	357	0.795	0.913	351	0.860	0.985
162	371	0.670	0.772	365	0.728	0.837	359	0.789	0.905	354	0.854	0.977
164	373	0.665	0.766	367	0.723	0.831	361	0.783	0.898	356	0.847	0.969
166	375	0.660	0.760	369	0.717	0.824	363	0.778	0.891	358	0.841	0.962
168	378	0.655	0.754	371	0.712	0.818	366	0.772	0.885	360	0.835	0.955
170	380	0.650	0.748	374	0.707	0.812	368	0.766	0.878	362	0.829	0.947
172	382	0.646	0.743	376	0.702	0.806	370	0.761	0.871	364	0.823	0.940
174	384	0.641	0.737	378	0.697	0.800	372	0.755	0.865	366	0.817	0.933
176	387	0.637	0.732	380	0.692	0.794	374	0.750	0.859	369	0.811	0.926
178	389	0.632	0.727	382	0.687	0.788	376	0.745	0.852	371	0.806	0.920

表 41-17 清水水力坡降表(十六)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.70			1.75			1.80			1.85		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
76	239	1.465	1.710	235	1.577	1.838	232	1.695	1.971	229	1.817	2.11
78	242	1.442	1.682	238	1.552	1.807	235	1.668	1.938	232	1.789	2.07
80	245	1.420	1.655	241	1.528	1.778	238	1.642	1.907	235	1.761	2.04
82	248	1.398	1.629	244	1.505	1.750	241	1.618	1.877	238	1.735	2.01
84	251	1.378	1.604	247	1.483	1.723	244	1.594	1.848	240	1.709	1.978
86	254	1.358	1.580	250	1.462	1.697	247	1.571	1.820	243	1.685	1.948
88	257	1.339	1.557	253	1.442	1.673	249	1.549	1.794	246	1.661	1.920
90	260	1.321	1.534	256	1.422	1.649	252	1.528	1.768	249	1.638	1.892
92	262	1.303	1.513	259	1.403	1.625	255	1.507	1.743	252	1.617	1.866
94	265	1.286	1.492	262	1.385	1.603	258	1.488	1.719	254	1.595	1.840
96	268	1.269	1.472	264	1.367	1.582	261	1.469	1.696	257	1.575	1.815
98	271	1.253	1.453	267	1.350	1.561	263	1.450	1.674	260	1.555	1.792
100	274	1.238	1.434	270	1.333	1.541	266	1.432	1.652	262	1.536	1.768
102	276	1.223	1.416	272	1.317	1.521	269	1.415	1.631	265	1.517	1.746
104	279	1.209	1.398	275	1.301	1.502	271	1.398	1.611	268	1.499	1.724
106	282	1.195	1.381	278	1.286	1.484	274	1.382	1.592	270	1.482	1.704
108	284	1.181	1.365	280	1.272	1.466	276	1.366	1.573	273	1.465	1.683
110	287	1.168	1.349	283	1.257	1.449	279	1.351	1.554	275	1.449	1.664
112	290	1.155	1.333	285	1.244	1.433	281	1.336	1.536	278	1.433	1.644
114	292	1.143	1.318	288	1.230	1.416	284	1.322	1.519	280	1.417	1.626
116	295	1.130	1.304	291	1.217	1.401	286	1.308	1.502	283	1.402	1.608
118	297	1.119	1.289	293	1.204	1.385	289	1.294	1.486	285	1.388	1.590
120	300	1.107	1.276	295	1.192	1.371	291	1.281	1.470	287	1.374	1.573
122	302	1.096	1.262	298	1.180	1.356	294	1.268	1.454	290	1.360	1.557
124	305	1.085	1.249	300	1.168	1.342	296	1.255	1.439	292	1.246	1.540
126	307	1.075	1.236	303	1.157	1.328	299	1.243	1.424	294	1.333	1.525
128	310	1.064	1.224	305	1.146	1.315	301	1.231	1.410	297	1.320	1.509
130	312	1.054	1.212	308	1.135	1.302	303	1.219	1.396	299	1.308	1.494
132	314	1.044	1.200	310	1.124	1.289	306	1.208	1.382	301	1.296	1.480
134	317	1.035	1.188	312	1.114	1.277	308	1.197	1.369	304	1.284	1.466
136	319	1.025	1.177	315	1.104	1.265	310	1.186	1.356	306	1.272	1.452
138	321	1.016	1.166	317	1.094	1.253	312	1.176	1.344	308	1.261	1.438
140	324	1.007	1.155	319	1.085	1.241	315	1.165	1.331	310	1.250	1.425
142	326	0.999	1.145	321	1.075	1.230	317	1.155	1.319	313	1.239	1.412
144	328	0.990	1.135	324	1.066	1.219	319	1.145	1.307	315	1.228	1.399
146	331	0.982	1.125	326	1.057	1.208	321	1.136	1.296	317	1.218	1.387
148	333	0.974	1.115	328	1.048	1.198	324	1.126	1.285	319	1.208	1.375
150	335	0.966	1.105	330	1.040	1.188	326	1.117	1.274	321	1.198	1.363
152	337	0.958	1.096	333	1.031	1.178	328	1.108	1.263	323	1.188	1.352
154	340	0.950	1.087	335	1.023	1.168	330	1.099	1.252	326	1.179	1.340
156	342	0.943	1.078	337	1.015	1.158	332	1.091	1.242	328	1.170	1.329
158	344	0.935	1.069	339	1.007	1.149	334	1.082	1.232	330	1.160	1.318
160	346	0.928	1.060	341	0.999	1.139	336	1.074	1.222	332	1.151	1.308
162	348	0.921	1.052	343	0.992	1.130	339	1.066	1.212	334	1.143	1.297
164	350	0.914	1.044	345	0.984	1.121	341	1.058	1.203	336	1.134	1.287
166	353	0.907	1.036	348	0.977	1.113	343	1.050	1.193	338	1.126	1.277
168	355	0.901	1.028	350	0.970	1.104	345	1.042	1.184	340	1.118	1.268
170	357	0.894	1.020	352	0.963	1.096	347	1.038	1.175	342	1.109	1.258
172	359	0.888	1.012	354	0.956	1.088	349	1.027	1.166	344	1.102	1.249
174	361	0.882	1.005	356	0.949	1.080	351	1.020	1.158	346	1.094	1.239
176	363	0.875	0.997	358	0.943	1.072	353	1.013	1.149	348	1.086	1.230
178	365	0.869	0.990	360	0.936	1.064	355	1.006	1.141	350	1.079	1.221

表 41-18 清水水力坡降表(十七)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.90			1.95			2.00			2.05		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
76	226	1.945	2.25	223	2.08	2.40	220	2.22	2.56	217	2.36	2.72
78	229	1.915	2.22	226	2.05	2.36	223	2.18	2.52	220	2.32	2.68
80	232	1.885	2.18	229	2.01	2.33	226	2.15	2.48	223	2.29	2.63
82	234	1.857	2.15	231	1.984	2.29	228	2.12	2.44	226	2.25	2.59
84	237	1.830	2.11	234	1.955	2.25	231	2.09	2.40	228	2.22	2.55
86	240	1.803	2.08	237	1.927	2.22	234	2.06	2.36	231	2.19	2.51
88	243	1.778	2.05	240	1.900	2.19	237	2.03	2.33	234	2.16	2.48
90	246	1.754	2.02	242	1.874	2.16	239	2.00	2.30	236	2.13	2.44
92	248	1.730	1.993	245	1.849	2.13	242	1.973	2.26	239	2.10	2.41
94	251	1.708	1.966	248	1.825	2.10	245	1.947	2.23	242	2.07	2.38
96	254	1.686	1.940	250	1.801	2.07	247	1.922	2.20	244	2.05	2.34
98	256	1.655	1.914	253	1.779	2.04	250	1.898	2.17	247	2.02	2.31
100	259	1.644	1.890	256	1.757	2.02	252	1.874	2.15	249	1.996	2.28
102	261	1.624	1.866	258	1.736	1.990	255	1.852	2.12	252	1.972	2.25
104	264	1.605	1.843	261	1.715	1.965	257	1.830	2.09	254	1.949	2.23
106	267	1.586	1.820	263	1.695	1.942	260	1.809	2.07	257	1.926	2.20
108	269	1.568	1.798	266	1.676	1.918	262	1.788	2.04	259	1.904	2.17
110	272	1.551	1.777	268	1.657	1.896	265	1.768	2.02	261	1.883	2.15
112	274	1.534	1.757	270	1.639	1.874	267	1.749	1.996	264	1.862	2.12
114	276	1.517	1.737	273	1.621	1.853	269	1.730	1.973	266	1.842	2.10
116	279	1.501	1.718	275	1.604	1.832	272	1.711	1.952	268	1.823	2.08
118	281	1.486	1.699	278	1.587	1.812	274	1.694	1.930	271	1.804	2.05
120	284	1.470	1.681	280	1.571	1.793	276	1.676	1.910	273	1.785	2.03
122	286	1.456	1.663	282	1.555	1.774	279	1.659	1.889	275	1.767	2.01
124	288	1.441	1.646	285	1.540	1.756	281	1.643	1.870	278	1.750	1.988
126	291	1.427	1.629	287	1.525	1.738	283	1.627	1.851	280	1.733	1.968
128	293	1.413	1.613	289	1.510	1.720	285	1.611	1.832	282	1.716	1.948
130	295	1.400	1.597	291	1.496	1.703	288	1.596	1.814	284	1.700	1.929
132	297	1.387	1.581	294	1.482	1.687	290	1.581	1.796	286	1.684	1.910
134	300	1.374	1.566	296	1.468	1.670	292	1.567	1.779	288	1.669	1.892
136	302	1.362	1.551	298	1.455	1.654	294	1.552	1.762	291	1.653	1.874
138	304	1.350	1.537	300	1.442	1.639	296	1.539	1.746	293	1.639	1.856
140	306	1.338	1.522	302	1.429	1.624	299	1.525	1.730	295	1.624	1.839
142	308	1.326	1.509	304	1.417	1.609	301	1.512	1.714	297	1.610	1.823
144	311	1.315	1.495	307	1.405	1.595	303	1.499	1.699	299	1.597	1.806
146	313	1.304	1.482	309	1.393	1.581	305	1.486	1.684	301	1.583	1.790
148	315	1.293	1.469	311	1.382	1.567	307	1.474	1.669	303	1.570	1.775
150	317	1.282	1.457	313	1.370	1.554	309	1.462	1.655	305	1.557	1.760
152	319	1.272	1.444	315	1.359	1.540	311	1.450	1.641	307	1.545	1.745
154	321	1.262	1.432	317	1.348	1.528	313	1.438	1.627	309	1.532	1.730
156	323	1.252	1.420	319	1.338	1.515	315	1.427	1.613	311	1.520	1.716
158	325	1.242	1.409	321	1.327	1.503	317	1.416	1.600	313	1.508	1.702
160	327	1.233	1.397	323	1.317	1.491	319	1.405	1.587	315	1.497	1.688
162	329	1.223	1.386	325	1.307	1.479	321	1.395	1.575	317	1.485	1.675
164	332	1.214	1.375	327	1.297	1.467	323	1.384	1.563	319	1.474	1.662
166	334	1.205	1.365	329	1.288	1.456	325	1.374	1.550	321	1.463	1.649
178	336	1.196	1.354	331	1.278	1.445	327	1.364	1.539	323	1.453	1.636
170	338	1.188	1.344	333	1.269	1.434	329	1.354	1.527	325	1.442	1.624
172	340	1.179	1.334	335	1.260	1.423	331	1.344	1.515	327	1.432	1.612
174	341	1.171	1.324	337	1.251	1.412	333	1.335	1.504	329	1.422	1.600
176	343	1.163	1.314	339	1.242	1.402	335	1.325	1.493	331	1.412	1.588
178	345	1.155	1.305	341	1.234	1.392	337	1.316	1.482	333	1.402	1.576

表 41-19 清水水力坡降表(十八)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	2.10			2.15			2.20			2.25		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
96	241	2.18	2.49	238	2.31	2.64	236	2.45	2.79	233	2.60	2.96
98	244	2.15	2.46	241	2.28	2.60	238	2.42	2.76	235	2.56	2.92
100	246	2.12	2.42	243	2.26	2.57	241	2.39	2.72	238	2.53	2.88
102	249	2.10	2.39	246	2.23	2.54	243	2.36	2.69	240	2.50	2.84
104	251	2.07	2.36	248	2.20	2.51	245	2.33	2.65	243	2.47	2.81
106	254	2.05	2.33	251	2.18	2.48	248	2.31	2.62	245	2.44	2.77
108	256	2.03	2.31	253	2.15	2.45	250	2.28	2.59	247	2.42	2.74
110	258	2.00	2.28	255	2.13	2.42	252	2.26	2.56	249	2.39	2.71
112	261	1.981	2.25	258	2.10	2.39	255	2.23	2.53	252	2.36	2.68
114	263	1.959	2.23	260	2.08	2.36	257	2.21	2.50	254	2.34	2.65
116	265	1.939	2.20	262	2.06	2.34	259	2.18	2.47	256	2.31	2.62
118	267	1.918	2.18	264	2.04	2.31	261	2.16	2.45	258	2.29	2.59
120	270	1.899	2.16	267	3.02	2.29	264	2.14	2.42	261	2.27	2.56
122	272	1.880	2.13	269	1.996	2.26	266	2.12	2.40	263	2.24	2.53
124	274	1.861	2.11	271	1.976	2.24	268	2.10	2.37	265	2.22	2.51
126	276	1.843	2.09	273	1.957	2.22	270	2.08	2.35	267	2.20	2.58
128	279	1.825	2.07	275	1.938	2.19	272	2.06	2.32	269	2.18	2.46
130	281	1.808	2.05	277	1.920	2.17	274	2.04	2.30	271	2.16	2.43
132	283	1.791	2.03	280	1.902	2.15	276	2.02	2.28	273	2.14	2.41
134	285	1.775	2.01	282	1.885	2.13	278	1.999	2.26	275	2.12	2.39
136	287	1.759	1.990	284	1.868	2.11	281	1.981	2.23	277	2.10	2.36
138	289	1.743	1.971	286	1.851	2.09	283	1.963	2.21	279	2.08	2.34
140	291	1.728	1.953	288	1.835	2.07	285	1.946	2.19	281	2.06	2.32
142	293	1.713	1.935	290	1.819	2.05	287	1.929	2.17	283	2.04	2.30
144	295	1.698	1.918	292	1.803	2.03	289	1.913	2.15	285	2.03	2.28
146	298	1.684	1.901	294	1.788	2.02	291	1.897	2.13	287	2.01	2.26
148	300	1.670	1.885	296	1.773	1.998	293	1.881	2.12	289	1.992	2.24
150	302	1.656	1.868	298	1.759	1.981	295	1.865	2.10	291	1.976	2.22
152	304	1.643	1.853	300	1.745	1.964	297	1.850	2.08	293	1.960	2.20
154	306	1.630	1.837	302	1.731	1.948	299	1.836	2.06	295	1.944	2.18
156	308	1.616	1.822	304	1.717	1.932	300	1.821	2.05	297	1.929	2.16
158	310	1.604	1.807	306	1.704	1.916	302	1.807	2.03	299	1.914	2.15
160	311	1.592	1.793	308	1.691	1.901	304	1.793	2.01	301	1.899	2.13
162	313	1.580	1.778	310	1.678	1.886	306	1.779	1.997	303	1.885	2.11
164	315	1.568	1.764	312	1.665	1.871	308	1.766	1.981	305	1.871	2.10
166	317	1.556	1.751	314	1.653	1.856	310	1.753	1.966	306	1.857	2.08
168	319	1.545	1.737	315	1.641	1.842	312	1.740	1.951	308	1.843	2.06
170	321	1.534	1.724	317	1.629	1.828	314	1.728	1.936	310	1.830	2.05
172	323	1.523	1.711	319	1.617	1.815	316	1.715	1.922	312	1.817	2.03
174	325	1.512	1.699	321	1.606	1.801	317	1.703	1.907	314	1.804	2.02
176	327	1.501	1.686	323	1.595	1.788	319	1.691	1.894	316	1.791	2.00
178	329	1.491	1.647	325	1.584	1.775	321	1.680	1.880	317	1.779	1.988
180	330	1.481	1.662	326	1.573	1.762	323	1.668	1.866	319	1.767	1.974
182	332	1.471	1.650	328	1.562	1.750	325	1.657	1.853	321	1.755	1.960
184	334	1.461	1.639	330	1.552	1.738	326	1.646	1.840	323	1.743	1.946
186	336	1.451	1.627	332	1.542	1.726	328	1.635	1.828	324	1.732	1.933
188	338	1.442	1.616	334	1.531	1.714	330	1.624	1.815	326	1.720	1.920
190	339	1.433	1.605	335	1.522	1.702	332	1.614	1.803	328	1.709	1.907
192	341	1.423	1.595	337	1.512	1.691	333	1.603	1.791	330	1.698	1.894
194	343	1.414	1.584	339	1.502	1.680	335	1.593	1.779	331	1.688	1.881
196	345	1.406	1.574	341	1.493	1.669	337	1.583	1.767	333	1.677	1.869
198	346	1.397	1.563	342	1.484	1.658	339	1.573	1.756	335	1.667	1.857

表 41-20 清水水力坡降表(十九)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	2.30			2.35			2.40			2.45		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
96	231	2.75	3.12	228	2.90	3.29	226	3.06	3.47	223	3.23	3.66
98	233	2.71	3.08	230	2.87	3.25	228	3.03	3.43	226	3.19	3.61
100	235	2.68	3.04	233	2.83	3.21	230	2.99	3.38	228	3.15	3.56
102	238	2.65	3.00	235	2.80	3.17	233	2.95	3.34	230	3.11	3.52
104	240	2.62	2.97	237	2.76	3.13	235	2.92	3.30	232	3.08	3.47
106	242	2.59	2.93	240	2.73	3.09	237	2.88	3.26	235	3.04	3.43
108	245	2.56	2.89	243	2.70	3.05	239	2.85	3.22	237	3.01	3.39
110	247	2.53	2.86	244	2.67	3.02	242	2.82	3.18	239	2.97	3.35
112	249	2.50	2.83	246	2.64	2.98	244	2.79	3.15	241	2.94	3.31
114	251	2.47	2.80	249	2.61	2.95	246	2.76	3.11	243	2.91	3.27
116	253	2.45	2.77	251	2.59	2.92	248	2.73	3.08	246	2.88	3.24
118	256	2.42	2.73	253	2.56	2.89	250	2.70	3.04	248	2.85	3.20
120	258	2.40	2.71	255	2.53	2.85	252	2.67	3.01	250	2.82	3.17
122	260	2.37	2.68	257	2.51	2.82	254	2.65	2.98	252	2.79	3.14
124	262	2.35	2.65	259	2.48	2.80	256	2.62	2.95	254	2.76	3.10
126	264	2.33	2.62	261	2.46	2.77	259	2.59	2.92	256	2.73	3.07
128	266	2.30	2.60	263	2.43	2.74	261	2.57	2.89	258	2.71	3.04
130	268	2.28	2.57	265	2.41	2.71	263	2.54	2.86	260	2.68	3.01
132	270	2.26	2.54	267	2.39	2.69	265	2.52	2.83	262	2.66	2.98
134	272	2.24	2.52	269	2.37	2.66	267	2.50	2.80	264	2.63	2.95
136	274	2.22	2.50	271	2.35	2.63	269	2.48	2.78	266	2.61	2.92
138	276	2.20	2.47	273	2.32	2.61	271	2.45	2.75	268	2.59	2.90
140	278	2.18	2.45	275	2.30	2.59	273	2.43	2.73	270	2.56	2.87
142	280	2.16	2.43	277	2.28	2.56	274	2.41	2.70	272	2.54	2.84
144	282	2.14	2.41	279	2.26	2.54	276	2.39	2.68	274	2.52	2.82
146	284	2.13	2.39	281	2.25	2.52	278	2.37	2.65	275	2.50	2.79
148	286	2.11	2.36	283	2.23	2.50	280	2.35	2.63	277	2.48	2.77
150	288	2.09	2.34	285	2.21	2.47	282	2.33	2.61	279	2.46	2.75
152	290	2.07	2.32	287	2.19	2.45	284	2.31	2.59	281	2.44	2.72
154	292	2.06	2.31	289	2.17	2.43	286	2.29	2.56	283	2.42	2.70
156	294	2.04	2.29	291	2.16	2.41	288	2.28	2.54	285	2.40	2.68
158	296	2.02	2.27	293	2.14	2.39	290	2.26	2.52	287	2.38	2.66
160	298	2.01	2.25	294	2.12	2.37	291	2.24	2.50	288	2.36	2.63
162	299	1.994	2.23	296	2.11	2.35	293	2.22	2.48	290	2.34	2.61
164	301	1.979	2.21	298	2.09	2.34	295	2.21	2.46	292	2.33	2.59
166	303	1.964	2.20	300	2.08	2.32	297	2.19	2.44	294	2.31	2.57
168	305	1.950	2.18	302	2.06	2.30	299	2.17	2.42	295	2.29	2.55
170	307	1.936	2.16	303	2.05	2.28	300	2.16	2.41	297	2.28	2.53
172	309	1.922	2.15	305	2.03	2.27	302	2.14	2.39	299	2.26	2.51
174	310	1.908	2.13	307	2.02	2.25	304	2.13	2.37	301	2.24	2.50
176	312	1.895	2.12	309	2.00	2.23	306	2.11	2.35	302	2.23	2.48
178	314	1.882	2.10	311	1.989	2.22	307	2.10	2.34	304	2.21	2.46
180	316	1.869	2.09	312	1.975	2.20	309	2.08	2.32	306	2.20	2.44
182	317	1.857	2.07	314	1.962	2.19	311	2.07	2.30	308	2.18	2.43
184	319	1.844	2.06	316	1.949	2.17	312	2.06	2.29	309	2.17	2.41
186	321	1.832	2.04	317	1.936	2.15	314	2.04	2.27	311	2.15	2.39
188	323	1.820	2.03	319	1.923	2.14	316	2.03	2.26	313	2.14	2.38
190	324	1.808	2.01	321	1.911	2.13	317	2.02	2.24	314	2.13	2.36
192	326	1.797	2.00	323	1.898	2.11	319	2.00	2.23	316	2.11	2.34
194	328	1.785	1.988	324	1.886	2.10	321	1.991	2.21	318	2.10	2.33
196	329	1.774	1.975	326	1.875	2.08	322	1.979	2.20	319	2.09	2.31
198	331	1.763	1.962	328	1.863	2.07	324	1.966	2.18	321	2.07	2.30

表 41-21 清水水力坡降表(二十)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	2.50			2.55			2.60			2.65		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
96	221	3.40	3.85	219	3.58	4.04	217	3.76	4.24	215	3.95	4.45
98	223	3.36	3.80	221	3.53	3.99	219	3.72	4.19	217	3.90	4.39
100	226	3.32	3.75	223	3.49	3.94	221	3.67	4.13	219	3.85	4.34
102	228	3.28	3.70	226	3.45	3.89	223	3.63	4.08	221	3.81	4.28
104	230	3.24	3.65	228	3.41	3.84	226	3.58	4.03	224	3.76	4.23
106	232	3.20	3.61	230	3.37	3.79	228	3.54	3.98	226	3.72	4.18
108	235	3.17	3.57	232	3.33	3.75	230	3.50	3.93	228	3.68	4.13
110	237	3.13	3.52	234	3.29	3.70	232	3.46	3.89	230	3.63	4.08
112	239	3.10	3.48	236	3.26	3.66	234	3.42	3.84	232	3.59	4.03
114	241	3.06	3.44	239	3.22	3.62	236	3.39	3.80	234	3.56	3.99
116	243	3.03	3.41	241	3.19	3.58	238	3.35	3.76	236	3.52	3.94
118	245	3.00	3.37	243	3.15	3.54	240	3.32	3.72	238	3.48	3.90
120	247	2.97	3.33	245	3.12	3.50	242	3.28	3.68	240	3.45	3.86
122	249	2.94	3.30	247	3.09	3.47	244	3.25	3.64	242	3.41	3.82
124	251	2.91	3.26	249	3.06	3.43	246	3.22	3.60	244	3.38	3.78
126	253	2.88	3.23	251	3.03	3.39	248	3.19	3.56	246	3.34	3.74
128	255	2.85	3.20	253	3.00	3.36	250	3.15	3.53	248	3.31	3.70
130	257	2.83	3.17	255	2.97	3.33	252	3.12	3.49	250	3.28	3.66
132	259	2.80	3.14	257	2.95	3.29	254	3.10	3.46	252	3.25	3.63
134	261	2.77	3.10	259	2.92	3.26	256	3.07	3.43	254	3.22	3.59
136	263	2.75	3.08	261	2.89	3.23	258	3.04	3.39	256	3.19	3.56
138	265	2.72	3.05	262	2.87	3.20	260	3.01	3.36	257	3.16	3.53
140	267	2.70	3.02	264	2.84	3.17	262	2.99	3.33	259	3.14	3.49
142	269	2.68	2.99	266	2.82	3.14	264	2.96	3.30	261	3.11	3.46
144	271	2.65	2.96	268	2.79	3.12	266	2.93	3.27	263	3.08	3.43
146	273	2.63	2.94	270	2.77	3.09	267	2.91	3.24	265	3.06	3.40
148	275	2.61	2.91	272	2.75	3.06	269	2.89	3.21	267	3.03	3.37
150	276	2.59	2.89	274	2.72	3.03	271	2.86	3.19	268	3.01	3.34
152	278	2.57	2.86	275	2.70	3.01	273	2.84	3.16	270	2.98	3.31
154	280	2.55	2.84	277	2.68	2.98	275	2.82	3.13	272	2.96	3.29
156	282	2.53	2.82	279	2.66	2.96	276	2.79	3.11	274	2.93	3.26
158	284	2.51	2.79	281	2.64	2.94	278	2.77	3.08	276	2.91	3.23
160	285	2.49	2.77	283	2.62	2.91	280	2.75	3.06	277	2.89	3.21
162	287	2.47	2.75	284	2.60	2.89	282	2.73	3.03	279	2.87	3.18
164	289	2.45	2.73	286	2.58	2.87	283	2.71	3.01	281	2.85	3.16
166	291	2.43	2.71	288	2.56	2.84	285	2.69	2.99	282	2.82	3.13
168	293	2.41	2.69	290	2.54	2.82	287	2.67	3.96	284	2.80	3.11
170	294	2.40	2.67	291	2.52	2.80	289	2.65	2.94	286	2.78	3.08
172	296	2.38	2.65	293	2.50	2.78	290	2.63	2.92	287	2.76	3.05
174	298	2.36	2.63	295	2.49	2.76	292	2.61	2.90	289	2.74	3.04
176	299	2.35	2.61	296	2.47	2.74	294	2.60	2.88	291	2.73	3.02
178	301	2.33	2.59	298	2.45	2.72	295	2.58	2.85	292	2.71	2.99
180	303	2.31	2.57	300	2.44	2.70	297	2.56	2.83	294	2.69	2.97
182	304	2.30	2.55	301	2.42	2.68	299	2.54	2.81	296	2.67	2.95
184	306	2.28	2.53	303	2.40	2.66	300	2.53	2.79	297	2.65	2.93
186	308	2.27	2.52	305	2.39	2.64	302	2.51	2.78	299	2.63	2.91
188	309	2.25	2.50	306	2.37	2.63	303	2.49	2.76	301	2.62	2.89
190	311	2.24	2.48	308	2.36	2.61	305	2.48	2.74	302	2.60	2.87
192	313	2.22	2.46	310	2.34	2.59	307	2.46	2.72	304	2.58	2.85
194	314	2.21	2.45	311	2.33	2.57	308	2.44	2.70	305	2.57	2.83
196	316	2.20	2.43	313	2.31	2.56	310	2.43	2.68	307	2.55	2.81
198	318	2.18	2.42	314	2.30	2.54	311	2.41	2.67	308	2.54	2.80

表 41-22 清水水力坡降表(二十一)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	2.70			2.75			2.80			2.85		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
96	213	4.15	4.66	211	4.35	4.88	209	4.55	5.11	207	4.76	5.34
98	215	4.09	4.60	213	4.29	4.82	211	4.49	5.04	209	4.70	5.27
100	217	4.04	4.54	215	4.24	4.76	213	4.44	4.98	211	4.65	5.20
102	219	3.99	4.49	217	4.19	4.70	215	4.39	4.92	213	4.59	5.14
104	221	3.95	4.43	219	4.14	4.64	217	4.33	4.85	216	4.53	5.08
106	224	3.90	4.38	222	4.09	4.58	220	4.28	4.80	218	4.48	5.01
108	226	3.86	4.33	224	4.04	4.53	222	4.23	4.74	220	4.43	4.95
110	228	3.81	4.27	226	4.00	4.48	224	4.19	4.68	222	4.38	4.90
112	230	3.77	4.23	228	3.95	4.42	226	4.14	4.63	224	4.33	4.84
114	232	3.73	4.18	230	3.91	4.37	228	4.10	4.58	226	4.29	4.79
116	234	3.69	4.13	232	3.87	4.33	230	4.05	4.53	228	4.24	4.73
118	236	3.65	4.09	234	3.83	4.28	232	4.01	4.48	230	4.20	4.68
120	238	3.62	4.04	236	3.79	4.23	234	3.97	4.43	232	4.15	4.63
122	240	3.58	4.00	238	3.75	4.19	236	3.93	4.38	233	4.11	4.58
124	242	3.54	3.96	240	3.71	4.14	237	3.89	4.34	235	4.07	4.53
126	244	3.51	3.92	242	3.68	4.10	239	3.85	4.29	237	4.03	4.49
128	246	3.48	3.88	243	3.64	4.06	241	3.82	4.25	239	3.99	4.44
130	248	3.44	3.84	245	3.61	4.02	243	3.78	4.21	241	3.96	4.40
132	249	3.41	3.80	247	3.57	3.98	245	3.74	4.17	243	3.92	4.36
134	251	3.38	3.77	249	3.54	3.94	247	3.71	4.13	245	3.88	4.31
136	253	3.35	3.73	251	3.51	3.91	249	3.68	4.09	246	3.85	4.27
138	255	3.32	3.70	253	3.48	3.87	251	3.64	4.05	248	3.81	4.23
140	257	3.29	3.66	255	3.45	3.83	252	3.61	4.01	250	3.78	4.19
142	259	3.26	3.63	256	3.42	3.80	254	3.58	3.97	252	3.75	4.16
144	261	3.23	3.60	258	3.39	3.77	256	3.55	3.94	254	3.71	4.12
146	262	3.21	3.56	260	3.36	3.73	258	3.52	3.90	255	3.68	4.08
148	264	3.18	3.53	262	3.33	3.70	259	3.49	3.87	257	3.65	4.05
150	266	3.15	3.50	264	3.31	3.67	261	3.46	3.84	259	3.62	4.01
152	268	3.13	3.47	265	3.28	3.64	263	3.43	3.81	261	3.59	3.98
154	269	3.10	3.44	267	3.25	3.61	265	3.41	3.77	262	3.57	3.94
156	271	3.08	3.42	269	3.23	3.58	266	3.38	3.74	264	3.54	3.91
158	273	3.05	3.39	270	3.20	3.55	268	3.35	3.71	266	3.51	3.88
160	275	3.03	3.36	272	3.18	3.52	270	3.33	3.68	267	3.48	3.85
162	276	3.01	3.33	274	3.15	3.49	271	3.30	3.65	269	3.46	3.82
164	278	2.99	3.31	276	3.13	3.46	273	3.28	3.62	271	3.43	3.79
166	280	2.96	3.28	277	3.11	3.44	275	3.25	3.60	272	3.40	3.76
168	281	2.94	3.26	279	3.08	3.41	276	3.23	3.57	274	3.38	3.73
170	283	2.92	3.23	281	3.06	3.38	278	3.21	3.54	276	3.36	3.70
172	285	2.90	3.21	282	3.04	3.36	280	3.18	3.51	277	3.33	3.67
174	286	2.88	3.18	284	3.02	3.33	281	3.16	3.49	279	3.31	3.65
176	288	2.86	3.16	285	3.00	3.31	283	3.14	3.46	280	3.28	3.62
178	290	2.84	3.14	287	2.98	3.29	285	3.12	3.44	282	3.26	3.59
180	291	2.82	3.12	289	2.96	3.26	286	3.10	3.41	284	3.24	3.57
182	293	2.80	3.09	290	2.94	3.24	288	3.07	3.39	285	3.22	3.54
184	295	2.78	3.07	292	2.92	3.22	289	3.05	3.37	287	3.20	3.52
186	296	2.76	3.05	293	2.90	3.19	291	3.03	3.34	288	3.18	3.49
188	298	2.75	3.03	295	2.88	3.17	292	3.01	3.32	290	3.15	3.47
190	299	2.73	3.01	297	2.86	3.15	294	2.99	3.30	291	3.13	3.45
192	301	2.71	2.99	298	2.84	3.13	295	2.98	3.28	293	3.11	3.42
194	302	2.69	2.97	300	2.82	3.11	297	2.96	3.25	294	3.09	3.40
196	304	2.68	2.95	301	2.81	3.09	299	2.94	3.23	296	3.08	3.38
198	306	2.66	2.93	303	2.79	3.07	300	2.92	3.21	297	3.06	3.36

表 41-23 清水水力坡降表(二十二)

Q/L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}								
	2.90			2.95			3.00		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
96	205	4.98	5.58	204	5.20	5.83	202	5.43	6.08
98	207	4.92	5.51	206	5.14	5.75	204	5.37	6.00
100	210	4.86	5.44	208	5.08	5.68	206	5.30	5.92
102	212	4.80	5.37	210	5.01	5.60	208	5.24	5.85
104	214	4.74	5.30	212	4.96	5.54	210	5.17	5.77
106	216	4.69	5.24	214	4.90	5.47	212	5.11	5.70
108	218	4.63	5.18	216	4.84	5.40	214	5.06	5.64
110	220	4.58	5.11	218	4.79	5.34	216	5.00	5.57
112	222	4.53	5.06	220	4.74	5.28	218	4.94	5.51
114	224	4.48	5.00	222	4.68	5.22	220	4.89	5.44
116	226	4.44	4.94	224	4.63	5.16	222	4.84	5.38
118	228	4.39	4.89	226	4.59	5.10	224	4.79	5.32
120	230	4.34	4.84	228	4.54	5.05	226	4.74	5.27
122	231	4.30	4.79	229	4.49	5.00	228	4.69	5.21
124	233	4.26	4.74	231	4.45	4.94	229	4.65	5.16
126	235	4.22	4.69	233	4.41	4.89	231	4.60	5.11
128	237	4.18	4.64	235	4.36	4.84	233	4.56	5.05
130	239	4.14	4.59	237	4.32	4.80	235	4.51	5.00
132	241	4.10	4.55	239	4.28	4.75	237	4.47	4.95
134	243	4.06	4.51	240	4.24	4.70	238	4.43	4.91
136	244	4.02	4.46	242	4.20	4.66	240	4.39	4.86
138	246	3.99	4.42	244	4.17	4.62	242	4.35	4.82
140	248	3.95	4.38	246	4.13	4.57	244	4.31	4.77
142	250	3.92	4.34	248	4.09	4.53	245	4.27	4.73
144	251	3.88	4.30	249	4.06	4.49	247	4.24	4.69
146	253	3.85	4.26	251	4.02	4.45	249	4.20	4.64
148	255	3.82	4.23	253	3.99	4.41	251	4.17	4.60
150	257	3.79	4.19	254	3.96	4.38	252	4.13	4.56
152	258	3.76	4.16	256	3.93	4.34	254	4.10	4.53
154	260	3.73	4.12	258	3.90	4.30	256	4.07	4.49
156	262	3.70	4.09	259	3.86	4.27	257	4.04	4.45
158	263	3.67	4.05	261	3.83	4.23	259	4.00	4.41
160	265	3.64	4.02	263	3.81	4.20	261	3.97	4.38
162	267	3.61	3.99	264	3.78	4.16	262	3.94	4.34
164	268	3.59	3.96	266	3.75	4.13	264	3.91	4.31
166	270	3.56	3.93	268	3.72	4.10	265	3.88	4.28
168	272	3.53	3.90	269	3.69	4.07	267	3.86	4.24
170	273	3.51	3.87	271	3.67	4.04	269	3.83	4.21
172	275	3.48	3.84	272	3.64	4.01	270	3.80	4.18
174	276	3.46	3.81	274	3.61	3.98	272	3.77	4.15
176	278	3.43	3.78	276	3.59	3.95	273	3.75	4.12
178	280	3.41	3.76	277	3.56	3.92	275	3.72	4.09
180	281	3.39	3.73	279	3.54	3.89	276	3.70	4.06
182	283	3.37	3.70	280	3.52	3.86	278	3.67	4.03
184	284	3.34	3.68	282	3.49	3.84	279	3.65	4.00
186	286	3.32	3.65	283	3.47	3.81	281	3.62	3.98
188	287	3.30	3.63	285	3.45	3.79	282	3.60	3.95
190	289	3.28	3.60	286	3.42	3.76	284	3.58	3.92
192	290	3.26	3.58	288	3.40	3.73	285	3.55	3.90
194	292	3.24	3.55	289	3.38	3.71	287	3.53	3.87
196	293	3.22	3.53	291	3.36	3.69	288	3.51	3.84
198	295	3.20	3.51	292	3.34	3.66	290	3.49	3.82

表 41-24 清水水力坡降表(二十三)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	0.80			0.90			1.00			1.05		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
168	517	0.1339	0.1618	488	0.1800	0.216	462	0.235	0.279	451	0.265	0.314
170	520	0.1329	0.1606	490	0.1787	0.214	465	0.233	0.277	454	0.263	0.312
172	523	0.1320	0.1594	493	0.1774	0.212	468	0.231	0.275	457	0.262	0.309
174	526	0.1310	0.1582	496	0.1761	0.211	471	0.230	0.272	459	0.260	0.307
176	529	0.1301	0.1571	499	0.1749	0.209	473	0.228	0.271	462	0.258	0.305
178	532	0.1292	0.1559	502	0.1737	0.208	476	0.226	0.269	465	0.256	0.303
180	535	0.1283	0.1548	505	0.1725	0.206	479	0.225	0.267	467	0.254	0.300
182	538	0.1275	0.1537	507	0.1714	0.205	481	0.223	0.265	470	0.253	0.298
184	541	0.1266	0.1526	510	0.1702	0.203	484	0.222	0.263	472	0.251	0.296
186	544	0.1258	0.1516	513	0.1691	0.202	487	0.220	0.261	475	0.249	0.294
188	547	0.1250	0.1506	516	0.1680	0.201	489	0.219	0.259	477	0.248	0.292
190	550	0.1241	0.1495	518	0.1669	0.1992	492	0.218	0.258	480	0.246	0.290
192	553	0.1234	0.1485	521	0.1658	0.1978	494	0.216	0.256	483	0.245	0.288
194	556	0.1226	0.1476	524	0.1648	0.1965	497	0.215	0.254	485	0.243	0.286
196	559	0.1218	0.1466	527	0.1637	0.1952	500	0.213	0.252	488	0.241	0.284
198	561	0.1210	0.1456	529	0.1627	0.1940	502	0.212	0.251	490	0.240	0.283
200	564	0.1203	0.1447	532	0.1617	0.1927	505	0.211	0.249	492	0.238	0.281
210	578	0.1168	0.1402	545	0.1570	0.1868	517	0.205	0.242	505	0.231	0.272
220	592	0.1135	0.1361	558	0.1525	0.1813	529	0.1989	0.234	517	0.225	0.264
230	605	0.1104	0.1323	570	0.1484	0.1762	541	0.1936	0.228	528	0.219	0.257
240	618	0.1076	0.1287	583	0.1446	0.1714	553	0.1886	0.222	539	0.213	0.250
250	631	0.1049	0.1254	595	0.1410	0.1670	564	0.1839	0.216	551	0.208	0.243
260	643	0.1024	0.1223	606	0.1377	0.1628	575	0.1795	0.211	561	0.203	0.237
270	656	0.1001	0.1193	618	0.1346	0.1589	586	0.1754	0.206	572	0.1984	0.232
280	668	0.0970	0.1166	629	0.1316	0.1553	597	0.1716	0.201	583	0.1940	0.226
290	679	0.0958	0.1140	641	0.1288	0.1518	608	0.1679	0.1963	593	0.1899	0.221
300	691	0.0938	0.1115	651	0.1261	0.1485	618	0.1645	0.1921	603	0.1860	0.216
310	702	0.0920	0.1092	662	0.1236	0.1455	628	0.1612	0.1881	613	0.1823	0.212
320	714	0.0902	0.1070	679	0.1212	0.1425	638	0.1581	0.1843	623	0.1788	0.208
330	725	0.0885	0.1049	683	0.1190	0.1397	648	0.1551	0.1807	633	0.1754	0.204
340	736	0.0869	0.1029	694	0.1168	0.1371	658	0.1523	0.1772	642	0.1723	0.1997
350	746	0.0854	0.1010	704	0.1148	0.1345	668	0.1496	0.1740	651	0.1692	0.1960
360	757	0.0839	0.0992	714	0.1128	0.1321	677	0.1471	0.1709	661	0.1663	0.1925
370	767	0.0825	0.0975	723	0.1109	0.1298	686	0.1446	0.1679	670	0.1636	0.1891
380	778	0.0812	0.0958	733	0.1091	0.1276	696	0.1423	0.1650	679	0.1609	0.1859
390	788	0.0799	0.0942	743	0.1074	0.1255	705	0.1400	0.1623	688	0.1584	0.1829
400	798	0.0787	0.0927	752	0.1057	0.1235	714	0.1379	0.1597	696	0.1559	0.1799
410	808	0.0775	0.0913	762	0.1042	0.1216	723	0.1358	0.1572	705	0.1536	0.1771
420	818	0.0763	0.0899	771	0.1026	0.1197	731	0.1338	0.1548	714	0.1513	0.1744
430	827	0.0752	0.0885	780	0.1012	0.1179	740	0.1319	0.1524	722	0.1492	0.1717
440	837	0.0742	0.0872	789	0.0997	0.1162	748	0.1300	0.1502	730	0.1471	0.1692
450	846	0.0732	0.0860	798	0.0984	0.1145	757	0.1283	0.1481	739	0.1451	0.1668
460	856	0.0722	0.0848	307	0.0971	0.1129	765	0.1266	0.1460	747	0.1431	0.1645
470	865	0.0713	0.0836	815	0.0958	0.1113	774	0.1249	0.1440	755	0.1413	0.1622
480	874	0.0703	0.0825	824	0.0946	0.1099	782	0.1233	0.1420	763	0.1394	0.1600
490	883	0.0695	0.0814	833	0.0934	0.1084	790	0.1217	0.1402	771	0.1377	0.1579
500	892	0.0686	0.0803	841	0.0922	0.1070	798	0.1202	0.1384	779	0.1360	0.1559

表 41-25 清水水力坡降表(二十四)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.10			1.15			1.20			1.25		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
168	441	0.298	0.352	431	0.334	0.392	422	0.372	0.435	414	0.412	0.481
170	444	0.296	0.349	434	0.332	0.389	425	0.369	0.432	416	0.409	0.478
172	446	0.294	0.347	436	0.329	0.386	427	0.367	0.429	419	0.407	0.474
174	449	0.292	0.344	439	0.327	0.384	430	0.364	0.426	421	0.404	0.471
176	451	0.290	0.342	441	0.325	0.381	432	0.361	0.423	423	0.401	0.467
178	454	0.288	0.339	444	0.322	0.378	435	0.359	0.420	426	0.398	0.464
180	456	0.286	0.337	446	0.320	0.375	437	0.357	0.417	428	0.395	0.461
182	459	0.284	0.334	449	0.318	0.373	439	0.354	0.414	431	0.393	0.457
184	461	0.282	0.332	451	0.316	0.370	442	0.352	0.411	433	0.390	0.454
186	464	0.280	0.330	454	0.314	0.368	444	0.349	0.408	435	0.387	0.451
188	466	0.279	0.327	456	0.312	0.365	447	0.347	0.405	438	0.385	0.448
190	469	0.277	0.325	459	0.310	0.363	449	0.345	0.402	440	0.382	0.445
192	471	0.275	0.323	461	0.308	0.360	451	0.343	0.400	442	0.380	0.442
194	474	0.273	0.321	463	0.306	0.358	454	0.341	0.397	445	0.378	0.439
196	476	0.272	0.319	466	0.304	0.355	456	0.338	0.394	447	0.375	0.436
198	479	0.270	0.317	468	0.302	0.353	458	0.336	0.392	449	0.373	0.433
200	481	0.268	0.315	471	0.300	0.351	461	0.334	0.389	451	0.371	0.430
210	493	0.260	0.305	482	0.291	0.340	472	0.324	0.277	462	0.360	0.417
220	505	0.253	0.296	494	0.283	0.330	483	0.315	0.366	473	0.350	0.405
230	516	0.246	0.288	505	0.275	0.321	494	0.307	0.356	484	0.340	0.393
240	527	0.240	0.280	515	0.268	0.312	505	0.299	0.346	494	0.331	0.383
250	538	0.234	0.273	526	0.262	0.304	515	0.291	0.337	505	0.323	0.373
260	549	0.228	0.266	537	0.256	0.296	525	0.285	0.329	515	0.316	0.364
270	559	0.223	0.259	547	0.250	0.289	535	0.278	0.321	524	0.308	0.355
280	569	0.218	0.253	557	0.244	0.283	545	0.272	0.314	534	0.302	0.347
290	579	0.214	0.248	567	0.239	0.276	555	0.266	0.307	543	0.295	0.339
300	589	0.209	0.242	576	0.234	0.270	564	0.261	0.300	553	0.289	0.332
310	599	0.205	0.237	586	0.229	0.265	574	0.255	0.294	562	0.283	0.325
320	609	0.201	0.233	595	0.225	0.259	583	0.251	0.288	571	0.278	0.318
330	618	0.1973	0.228	604	0.221	0.254	592	0.246	0.282	580	0.273	0.312
340	627	0.1937	0.224	614	0.217	0.250	601	0.241	0.277	588	0.268	0.306
350	636	0.1903	0.220	623	0.213	0.245	609	0.237	0.272	597	0.263	0.301
360	646	0.1871	0.216	631	0.209	0.241	618	0.233	0.267	606	0.258	0.295
370	654	0.1839	0.212	640	0.206	0.236	627	0.229	0.262	614	0.254	0.290
380	663	0.1810	0.208	649	0.202	0.232	635	0.226	0.258	622	0.250	0.285
390	672	0.1781	0.205	657	0.1993	0.228	643	0.222	0.254	630	0.246	0.280
400	680	0.1754	0.202	665	0.1962	0.225	651	0.219	0.250	638	0.242	0.276
410	689	0.1727	0.1984	674	0.1933	0.221	660	0.215	0.246	646	0.239	0.271
420	697	0.1702	0.1954	682	0.1904	0.218	668	0.212	0.242	654	0.235	0.267
430	705	0.1678	0.1925	690	0.1877	0.215	675	0.209	0.238	662	0.232	0.263
440	714	0.1654	0.1896	698	0.1851	0.211	683	0.206	0.235	669	0.229	0.259
450	722	0.1632	0.1869	706	0.1826	0.208	691	0.203	0.231	677	0.225	0.256
460	730	0.1610	0.1843	714	0.1801	0.206	699	0.201	0.228	685	0.222	0.252
470	738	0.1589	0.1818	721	0.1777	0.203	706	0.1980	0.225	692	0.220	0.249
480	745	0.1568	0.1793	729	0.1755	0.200	714	0.1954	0.222	699	0.217	0.245
490	753	0.1549	0.1770	737	0.1733	0.1973	721	0.1930	0.219	606	0.214	0.242
500	761	0.1529	0.1747	744	0.1711	0.1948	728	0.1906	0.216	714	0.211	0.239

表 41-26 清水水力坡降表(二十五)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.30			1.35			1.40			1.45		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
180	420	0.437	0.507	412	0.481	0.556	405	0.527	0.609	398	0.576	0.664
182	422	0.434	0.504	414	0.477	0.553	407	0.523	0.604	400	0.572	0.659
184	425	0.431	0.500	417	0.474	0.549	409	0.520	0.600	402	0.568	0.654
186	427	0.428	0.497	419	0.471	0.545	411	0.516	0.596	404	0.565	0.650
188	429	0.425	0.493	421	0.468	0.541	413	0.513	0.592	406	0.561	0.645
190	431	0.422	0.490	423	0.465	0.538	416	0.510	0.588	408	0.557	0.641
192	434	0.420	0.487	426	0.462	0.534	418	0.507	0.584	411	0.554	0.637
194	436	0.417	0.483	428	0.459	0.530	420	0.503	0.580	413	0.550	0.632
196	438	0.414	0.480	430	0.456	0.527	422	0.500	0.576	415	0.547	0.628
198	440	0.412	0.477	432	0.453	0.523	424	0.497	0.572	417	0.543	0.624
200	443	0.409	0.474	434	0.450	0.520	426	0.494	0.569	419	0.540	0.620
210	454	0.397	0.459	445	0.437	0.504	437	0.479	0.551	429	0.524	0.601
220	464	0.386	0.446	456	0.425	0.489	447	0.466	0.535	440	0.509	0.583
230	475	0.376	0.433	466	0.413	0.475	457	0.453	0.520	449	0.496	0.567
240	485	0.366	0.422	476	0.403	0.463	467	0.442	0.506	459	0.483	0.552
250	495	0.357	0.411	486	0.393	0.451	477	0.431	0.493	469	0.471	0.537
260	505	0.349	0.401	495	0.384	0.439	486	0.421	0.481	478	0.460	0.524
270	514	0.341	0.391	505	0.375	0.429	496	0.411	0.469	487	0.449	0.512
280	524	0.333	0.382	514	0.367	0.419	505	0.402	0.458	496	0.439	0.500
290	533	0.326	0.373	523	0.359	0.410	514	0.393	0.448	505	0.430	0.489
300	542	0.319	0.365	532	0.351	0.401	522	0.385	0.438	513	0.421	0.478
310	551	0.313	0.358	541	0.341	0.393	531	0.378	0.429	522	0.413	0.468
320	560	0.307	0.351	549	0.338	0.385	539	0.370	0.421	530	0.405	0.459
330	500	0.301	0.344	558	0.331	0.377	548	0.363	0.412	538	0.397	0.450
340	577	0.296	0.337	566	0.325	0.370	556	0.357	0.405	546	0.390	0.441
350	585	0.290	0.331	575	0.320	0.363	564	0.351	0.397	554	0.383	0.433
360	594	0.285	0.325	583	0.314	0.357	572	0.345	0.390	562	0.377	0.425
370	602	0.281	0.319	591	0.309	0.350	580	0.339	0.383	570	0.370	0.418
380	610	0.276	0.314	599	0.304	0.344	588	0.333	0.377	578	0.364	0.411
390	618	0.272	0.309	606	0.299	0.339	596	0.328	0.370	585	0.359	0.404
400	626	0.268	0.304	614	0.295	0.333	603	0.323	0.365	593	0.353	0.397
410	634	0.264	0.299	622	0.290	0.328	611	0.318	0.359	600	0.348	0.391
420	641	0.260	0.294	629	0.286	0.323	618	0.313	0.353	607	0.343	0.385
430	649	0.256	0.290	637	0.282	0.318	625	0.309	0.348	614	0.338	0.379
440	656	0.252	0.286	644	0.278	0.314	633	0.305	0.343	622	0.333	0.374
450	664	0.249	0.282	651	0.274	0.309	640	0.301	0.338	629	0.329	0.368
460	671	0.246	0.278	659	0.270	0.305	647	0.296	0.333	636	0.324	0.363
470	678	0.242	0.274	666	0.267	0.301	654	0.293	0.329	642	0.320	0.358
480	686	0.239	0.270	673	0.263	0.296	661	0.289	0.324	649	0.316	0.354
490	693	0.236	0.267	680	0.260	0.293	668	0.285	0.320	656	0.312	0.349
500	700	0.233	0.263	687	0.257	0.289	674	0.282	0.316	663	0.308	0.344
510	707	0.231	0.260	694	0.254	0.285	681	0.278	0.312	669	0.304	0.340
520	714	0.228	0.257	700	0.251	0.282	688	0.275	0.308	676	0.301	0.336
530	720	0.225	0.254	707	0.248	0.278	694	0.272	0.304	682	0.297	0.332
540	727	0.223	0.251	714	0.245	0.275	701	0.269	0.301	689	0.294	0.328
550	734	0.220	0.248	720	0.242	0.272	707	0.266	0.297	695	0.290	0.324
560	741	0.218	0.245	727	0.240	0.269	714	0.263	0.294	701	0.287	0.320
570	747	0.215	0.242	733	0.237	0.266	720	0.260	0.293	747	0.284	0.317
580	754	0.213	0.239	740	0.235	0.263	726	0.257	0.287	714	0.281	0.313
590	760	0.211	0.237	746	0.232	0.260	733	0.255	0.284	720	0.278	0.310
600	767	0.209	0.234	752	0.230	0.257	739	0.252	0.281	726	0.275	0.306
610	773	0.207	0.232	758	0.227	0.254	745	0.249	0.278	732	0.273	0.303

表 41-27 清水水力坡降表(二十六)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.50			1.55			1.60			1.65		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
180	391	0.628	0.722	385	0.683	0.782	378	0.740	0.846	373	0.800	0.913
182	393	0.624	0.716	387	0.678	0.777	381	0.735	0.840	375	0.795	0.907
184	395	0.620	0.711	389	0.673	0.771	383	0.730	0.834	377	0.790	0.900
186	397	0.615	0.706	391	0.669	0.766	385	0.725	0.829	379	0.784	0.894
188	399	0.611	0.702	393	0.665	0.761	387	0.720	0.823	381	0.779	0.888
190	402	0.607	0.697	395	0.660	0.756	389	0.716	0.817	383	0.774	0.882
192	404	0.604	0.692	397	0.656	0.751	391	0.711	0.812	385	0.769	0.876
194	406	0.600	0.688	399	0.652	0.746	393	0.707	0.806	387	0.764	0.870
196	408	0.596	0.683	401	0.648	0.741	395	0.702	0.801	389	0.760	0.865
198	410	0.592	0.679	403	0.644	0.736	397	0.698	0.796	391	0.755	0.859
200	412	0.589	0.674	405	0.640	0.731	399	0.694	0.791	393	0.750	0.854
210	422	0.571	0.654	415	0.621	0.709	409	0.673	0.766	403	0.728	0.827
220	432	0.555	0.634	425	0.604	0.688	418	0.654	0.744	412	0.708	0.803
230	442	0.540	0.616	435	0.587	0.668	428	0.637	0.723	421	0.689	0.780
240	451	0.526	0.600	444	0.572	0.650	437	0.620	0.704	430	0.671	0.759
250	461	0.513	0.584	453	0.558	0.634	446	0.605	0.685	439	0.654	0.740
260	470	0.501	0.570	462	0.545	0.618	455	0.591	0.668	448	0.639	0.721
270	479	0.490	0.556	471	0.532	0.603	464	0.577	0.652	456	0.624	0.704
280	488	0.479	0.543	480	0.521	0.589	472	0.564	0.637	465	0.610	0.688
290	496	0.469	0.531	488	0.510	0.576	480	0.552	0.623	473	0.597	0.672
300	505	0.459	0.520	496	0.599	0.564	489	0.541	0.610	481	0.585	0.658
310	513	0.450	0.509	505	0.589	0.552	497	0.530	0.597	489	0.573	0.644
320	521	0.441	0.499	513	0.580	0.541	505	0.520	0.585	497	0.562	0.631
330	529	0.433	0.489	521	0.571	0.530	512	0.510	0.573	505	0.552	0.619
340	537	0.425	0.480	528	0.562	0.520	520	0.501	0.563	512	0.542	0.607
350	545	0.418	0.471	536	0.554	0.511	528	0.492	0.552	520	0.532	0.596
360	553	0.411	0.462	544	0.446	0.501	535	0.484	0.542	527	0.523	0.585
370	560	0.404	0.454	551	0.439	0.493	543	0.476	0.533	534	0.515	0.575
380	568	0.397	0.447	559	0.432	0.484	550	0.468	0.524	542	0.506	0.565
390	575	0.391	0.439	566	0.425	0.476	557	0.461	0.515	549	0.498	0.556
400	583	0.385	0.432	573	0.418	0.469	564	0.454	0.507	556	0.491	0.547
410	590	0.379	0.425	580	0.412	0.461	571	0.447	0.499	562	0.483	0.538
420	597	0.374	0.419	587	0.406	0.454	578	0.440	0.491	569	0.476	0.530
430	604	0.368	0.413	594	0.400	0.447	585	0.434	0.484	576	0.469	0.522
440	611	0.363	0.406	601	0.395	0.441	592	0.428	0.477	583	0.463	0.514
450	618	0.358	0.401	608	0.389	0.434	598	0.422	0.470	589	0.456	0.507
460	625	0.353	0.395	615	0.384	0.428	605	0.416	0.463	596	0.450	0.500
470	632	0.349	0.390	621	0.379	0.422	612	0.411	0.457	602	0.444	0.493
480	638	0.344	0.384	628	0.374	0.417	618	0.406	0.451	609	0.439	0.486
490	645	0.340	0.379	634	0.369	0.411	624	0.400	0.445	615	0.433	0.480
500	651	0.336	0.374	641	0.365	0.406	631	0.396	0.439	621	0.428	0.474
510	658	0.332	0.370	647	0.360	0.401	637	0.391	0.434	627	0.423	0.468
520	664	0.328	0.365	654	0.356	0.396	643	0.386	0.428	633	0.418	0.462
530	671	0.324	0.361	660	0.352	0.391	649	0.382	0.423	640	0.413	0.457
540	677	0.320	0.356	666	0.348	0.386	656	0.377	0.418	646	0.408	0.451
550	683	0.317	0.352	672	0.344	0.382	662	0.373	0.413	651	0.404	0.446
560	689	0.313	0.348	678	0.340	0.378	668	0.369	0.408	657	0.399	0.441
570	696	0.310	0.344	684	0.337	0.373	673	0.365	0.404	663	0.395	0.436
580	702	0.306	0.340	690	0.333	0.369	679	0.361	0.399	669	0.391	0.431
590	708	0.303	0.337	696	0.330	0.365	685	0.357	0.395	675	0.387	0.426
600	714	0.300	0.333	702	0.326	0.361	691	0.354	0.391	680	0.383	0.422
610	720	0.297	0.330	708	0.323	0.357	697	0.350	0.387	686	0.379	0.417

表 41-28 清水水力坡降表(二十七)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.70			1.75			1.80			1.85		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
180	367	0.863	0.983	362	0.930	1.056	357	0.999	1.133	352	1.071	1.213
182	369	0.858	0.976	364	0.923	1.049	359	0.992	1.125	354	1.064	1.204
184	371	0.852	0.969	366	0.917	1.042	361	0.986	1.117	356	1.057	1.196
186	373	0.846	0.963	368	0.911	1.034	363	0.979	1.109	358	1.050	1.187
188	375	0.841	0.956	370	0.905	1.027	365	0.973	1.102	360	1.043	1.179
190	377	0.835	0.950	372	0.899	1.020	367	0.966	1.094	362	1.036	1.171
192	379	0.830	0.943	374	0.894	1.014	369	0.960	1.087	364	1.030	1.163
194	381	0.825	0.937	376	0.888	1.007	370	0.954	1.080	365	1.023	1.156
196	383	0.820	0.931	378	0.882	1.000	372	0.948	1.073	367	1.017	1.148
198	385	0.814	0.925	380	0.877	0.994	374	0.942	1.066	369	1.010	1.141
200	387	0.809	0.919	381	0.872	0.987	376	0.936	1.059	371	1.004	1.133
210	397	0.786	0.891	391	0.846	0.957	385	0.909	1.026	380	0.975	1.098
220	406	0.764	0.864	400	0.822	0.929	394	0.883	0.996	389	0.947	1.066
230	415	0.743	0.840	409	0.800	0.903	403	0.860	0.968	398	0.922	1.036
240	424	0.724	0.817	418	0.779	0.878	412	0.837	0.942	406	0.898	1.008
250	433	0.706	0.796	426	0.760	0.856	421	0.817	0.917	415	0.876	0.982
260	441	0.689	0.776	435	0.742	0.834	429	0.797	0.895	423	0.855	0.958
270	450	0.673	0.758	443	0.725	0.814	437	0.779	0.873	431	0.836	0.935
280	458	0.659	0.740	451	0.709	0.796	445	0.762	0.853	439	0.817	0.913
290	466	0.645	0.724	459	0.694	0.778	453	0.746	0.834	447	0.800	0.893
300	474	0.631	0.708	467	0.680	0.761	461	0.730	0.816	454	0.783	0.872
310	482	0.619	0.694	475	0.666	0.745	468	0.716	0.799	462	0.768	0.855
320	490	0.607	0.680	483	0.653	0.730	476	0.702	0.783	469	0.753	0.838
330	497	0.596	0.666	490	0.641	0.716	483	0.689	0.768	477	0.739	0.822
340	505	0.585	0.654	497	0.630	0.702	490	0.676	0.753	484	0.725	0.806
350	512	0.574	0.642	505	0.618	0.689	498	0.665	0.739	491	0.713	0.791
360	519	0.565	0.630	512	0.608	0.677	505	0.653	0.726	498	0.700	0.777
370	526	0.555	0.619	519	0.598	0.665	512	0.642	0.713	505	0.689	0.764
380	533	0.546	0.609	526	0.588	0.654	518	0.632	0.701	511	0.678	0.751
390	540	0.538	0.599	533	0.579	0.643	525	0.622	0.690	518	0.667	0.738
400	547	0.529	0.589	539	0.570	0.633	532	0.612	0.678	525	0.657	0.726
410	554	0.521	0.580	546	0.561	0.623	539	0.603	0.668	531	0.647	0.715
420	561	0.514	0.571	553	0.553	0.613	545	0.594	0.658	538	0.637	0.704
430	567	0.506	0.562	559	0.545	0.604	552	0.586	0.648	544	0.628	0.693
440	574	0.499	0.554	566	0.538	0.595	558	0.578	0.638	550	0.619	0.683
450	581	0.492	0.546	572	0.530	0.587	564	0.570	0.629	557	0.611	0.673
460	587	0.486	0.538	579	0.523	0.578	570	0.562	0.620	563	0.603	0.664
470	593	0.479	0.531	585	0.526	0.570	577	0.555	0.612	569	0.595	0.655
480	600	0.473	0.524	591	0.510	0.563	583	0.548	0.604	575	0.587	0.646
490	606	0.467	0.517	597	0.503	0.555	589	0.541	0.596	581	0.580	0.638
500	612	0.462	0.510	603	0.497	0.548	595	0.534	0.588	587	0.573	0.629
510	618	0.456	0.504	609	0.491	0.541	601	0.528	0.581	592	0.566	0.621
520	624	0.451	0.498	615	0.485	0.535	606	0.521	0.573	598	0.559	0.614
530	630	0.445	0.492	621	0.480	0.528	612	0.515	0.566	604	0.553	0.606
540	636	0.440	0.486	627	0.474	0.522	618	0.509	0.560	610	0.546	0.600
550	642	0.435	0.480	633	0.469	0.516	624	0.504	0.553	615	0.540	0.592
560	648	0.431	0.474	638	0.464	0.510	629	0.498	0.547	621	0.534	0.585
570	653	0.426	0.469	644	0.459	0.504	635	0.493	0.540	626	0.528	0.579
580	659	0.421	0.464	650	0.454	0.498	641	0.488	0.534	632	0.523	0.572
590	665	0.417	0.459	655	0.449	0.493	646	0.482	0.529	637	0.517	0.566
600	670	0.413	0.454	661	0.444	0.488	651	0.478	0.523	643	0.512	0.560
610	676	0.409	0.449	666	0.440	0.483	657	0.473	0.517	648	0.507	0.554

表 41-29 清水水力坡降表(二十八)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.90			1.95			2.00			2.05		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
180	347	1.147	1.296	343	1.225	1.382	339	1.307	1.472	334	1.392	1.565
182	349	1.139	1.286	345	1.217	1.372	240	1.298	1.461	336	1.383	1.554
184	351	1.131	1.277	347	1.209	1.363	342	1.290	1.451	338	1.374	1.543
186	353	1.124	1.269	348	1.201	1.353	344	1.281	1.441	340	1.365	1.533
188	355	1.117	1.260	350	1.193	1.344	346	1.273	1.431	342	1.356	1.522
190	357	1.109	1.251	352	1.185	1.335	348	1.265	1.422	344	1.347	1.512
192	359	1.102	1.243	354	1.178	1.326	350	1.257	1.412	345	1.338	1.502
194	361	1.095	1.235	356	1.170	1.317	351	1.249	1.403	347	1.330	1.492
196	362	1.088	1.227	358	1.163	1.309	353	1.241	1.394	349	1.322	1.482
198	364	1.082	1.219	360	1.156	1.300	355	1.233	1.385	351	1.313	1.472
200	366	1.075	1.211	361	1.149	1.292	357	1.226	1.376	352	1.305	1.463
210	375	1.043	1.174	370	1.115	1.252	366	1.189	1.333	361	1.267	1.418
220	384	1.014	1.139	379	1.084	1.215	374	1.156	1.294	370	1.231	1.376
230	393	0.987	1.107	388	1.054	1.181	383	1.125	1.258	378	1.198	1.337
240	401	0.961	1.077	396	1.027	1.149	391	1.096	1.224	386	1.167	1.301
250	409	0.938	1.049	404	1.002	1.119	399	1.069	1.192	394	1.138	1.268
260	417	0.915	1.023	412	0.978	1.091	407	1.043	1.162	402	1.111	1.236
270	425	0.894	0.999	420	0.956	1.065	415	1.020	1.135	410	1.086	1.206
280	433	0.875	0.976	428	0.935	1.041	422	0.997	1.108	417	1.062	1.179
290	441	0.856	0.954	435	0.915	1.018	430	0.976	1.084	424	1.039	1.152
300	448	0.838	0.933	443	0.896	0.996	437	0.956	1.060	432	1.018	1.128
310	456	0.822	0.914	450	0.878	0.975	444	0.937	1.038	439	0.998	1.104
320	463	0.806	0.895	457	0.861	0.955	451	0.919	0.017	446	0.979	1.082
330	470	0.791	0.878	464	0.845	0.937	458	0.902	0.997	453	0.960	1.061
340	477	0.777	0.861	471	0.830	0.919	465	0.885	0.978	460	0.943	1.040
350	484	0.763	0.845	478	0.815	0.902	472	0.870	0.960	466	0.926	1.021
360	491	0.750	0.830	485	0.801	0.886	479	0.855	0.943	473	0.910	1.003
370	498	0.737	0.816	492	0.788	0.870	485	0.841	0.927	479	0.895	0.986
380	505	0.725	0.802	498	0.775	0.855	492	0.827	0.911	486	0.881	0.969
390	511	0.714	0.789	505	0.763	0.841	498	0.814	0.896	492	0.867	0.953
400	518	0.703	0.776	511	0.751	0.828	505	0.801	0.882	498	0.853	0.937
410	524	0.692	0.764	517	0.740	0.815	511	0.789	0.868	505	0.841	0.923
420	531	0.682	0.752	524	0.729	0.802	517	0.778	0.854	511	0.828	0.908
430	537	0.672	0.741	530	0.719	0.790	523	0.767	0.842	517	0.816	0.895
440	543	0.663	0.730	536	0.708	0.779	529	0.756	0.829	523	0.805	0.882
450	549	0.654	0.719	542	0.699	0.767	535	0.745	0.817	529	0.794	0.869
460	555	0.645	0.709	548	0.689	0.757	541	0.735	0.806	535	0.783	0.857
470	561	0.637	0.700	554	0.680	0.746	547	0.726	0.795	540	0.773	0.845
480	567	0.629	0.690	560	0.672	0.736	553	0.717	0.784	546	0.763	0.834
490	573	0.621	0.681	566	0.663	0.727	559	0.708	0.774	552	0.754	0.823
500	579	0.613	0.672	571	0.655	0.717	564	0.699	0.764	557	0.744	0.812
510	585	0.606	0.664	577	0.647	0.708	570	0.690	0.754	563	0.735	0.802
520	590	0.598	0.656	583	0.640	0.699	575	0.682	0.745	568	0.727	0.792
530	596	0.592	0.648	588	0.632	0.691	581	0.674	0.736	574	0.718	0.782
540	602	0.585	0.640	594	0.625	0.683	586	0.667	0.727	579	0.710	0.773
550	607	0.578	0.632	599	0.618	0.675	592	0.659	0.719	584	0.702	0.764
560	613	0.572	0.625	605	0.611	0.667	597	0.652	0.710	590	0.694	0.755
570	618	0.566	0.618	610	0.605	0.659	602	0.645	0.702	595	0.687	0.747
580	623	0.560	0.611	615	0.598	0.652	608	0.638	0.694	600	0.680	0.738
590	629	0.554	0.605	621	0.592	0.645	613	0.631	0.687	605	0.673	0.730
600	634	0.548	0.598	626	0.586	0.638	618	0.625	0.679	610	0.666	0.723
610	639	0.543	0.592	631	0.580	0.631	623	0.619	0.672	616	0.659	0.715

表 41-30 清水水力坡降表(二十九)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	2.10			2.15			2.20			2.25		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
200	348	1.388	1.553	344	1.474	1.647	340	1.564	1.744	336	1.656	1.845
210	357	1.347	1.505	353	1.431	1.596	349	1.518	1.691	345	1.608	1.788
220	365	1.310	1.461	361	1.391	1.549	357	1.475	1.641	353	1.562	1.735
230	373	1.274	1.420	369	1.353	1.506	265	1.435	1.595	361	1.520	1.687
240	381	1.242	1.382	377	1.319	1.465	373	1.398	1.552	369	1.481	1.641
250	389	1.211	1.346	385	1.286	1.427	380	1.364	1.512	376	1.445	1.599
260	397	1.182	1.313	392	1.255	1.392	388	1.331	1.474	384	1.410	1.559
270	405	1.155	1.281	400	1.227	1.358	395	1.301	1.439	391	1.378	1.522
280	412	1.130	1.252	407	1.200	1.327	403	1.272	1.405	398	1.348	1.487
290	419	1.106	1.224	414	1.174	1.298	410	1.245	1.374	405	1.319	1.453
300	426	1.083	1.197	421	1.150	1.270	417	1.220	1.345	412	1.292	1.422
310	434	1.061	1.172	428	1.127	1.243	424	1.195	1.317	419	1.266	1.392
320	440	1.041	1.149	435	1.105	1.218	430	1.172	1.290	426	1.242	1.364
330	447	1.021	1.126	442	1.085	1.194	437	1.150	1.265	432	1.219	1.338
340	454	1.003	1.105	449	1.065	1.172	444	1.130	1.241	439	1.196	1.312
350	461	0.985	1.084	455	1.046	1.150	450	1.110	1.218	445	1.175	1.288
360	467	0.968	1.065	462	1.028	1.129	456	1.091	1.196	451	1.155	1.265
370	474	0.952	1.046	468	1.011	1.110	463	1.073	1.175	458	1.136	1.242
380	480	0.937	1.029	474	1.995	1.091	469	1.055	1.155	464	1.118	1.222
390	486	0.922	1.012	481	0.979	1.073	475	1.038	1.136	470	1.100	1.202
400	492	0.908	0.995	487	0.964	1.056	481	1.022	1.118	476	1.083	1.182
410	499	0.894	0.980	493	0.950	1.039	487	1.007	1.100	482	1.067	1.164
420	505	0.881	0.965	499	0.963	1.023	493	0.992	1.083	488	1.051	1.146
430	511	0.868	0.950	505	0.922	0.008	499	0.978	1.067	493	1.036	1.129
440	517	0.856	0.936	510	0.909	0.993	505	0.964	1.051	499	1.022	1.112
450	522	0.845	0.923	516	0.897	0.979	510	0.951	1.036	505	1.008	1.096
460	528	0.833	0.910	522	0.885	0.965	516	0.939	1.022	510	0.994	1.081
470	534	0.822	0.897	528	0.873	0.952	522	0.926	1.008	516	0.981	1.066
480	539	0.812	0.885	533	0.862	0.939	527	0.914	0.994	521	0.968	1.052
490	545	0.802	0.874	539	0.851	0.927	533	0.903	0.981	527	0.956	1.038
500	551	0.792	0.863	544	0.841	0.915	538	0.892	0.969	532	0.945	1.024
510	556	0.782	0.852	550	0.831	0.903	543	0.881	0.956	537	0.933	1.012
520	561	0.773	0.841	555	0.821	0.892	549	0.871	0.945	542	0.922	0.999
530	567	0.764	0.831	560	0.811	0.881	554	0.860	0.933	548	0.911	0.987
540	572	0.755	0.821	566	0.802	0.871	559	0.851	0.922	553	0.901	0.975
550	577	0.747	0.811	571	0.793	0.860	564	0.841	0.911	558	0.891	0.964
560	583	0.739	0.802	576	0.784	0.850	569	0.832	0.901	563	0.881	0.953
570	588	0.731	0.793	581	0.776	0.841	574	0.823	0.890	568	0.872	0.942
580	593	0.723	0.784	586	0.768	0.832	579	0.814	0.881	573	0.862	0.931
590	598	0.715	0.776	591	0.760	0.822	584	0.806	0.871	578	0.853	0.921
600	603	0.708	0.767	596	0.752	0.814	589	0.797	0.862	583	0.845	0.911
610	608	0.701	0.759	601	0.744	0.805	594	0.789	0.853	588	0.836	0.902
620	613	0.694	0.751	606	0.737	0.797	599	0.782	0.844	592	0.828	0.892
630	618	0.687	0.744	611	0.730	0.789	604	0.774	0.835	597	0.820	0.883
640	623	0.681	0.736	616	0.723	0.781	609	0.767	0.827	602	0.812	0.874
650	628	0.674	0.729	620	0.716	0.773	613	0.759	0.818	606	0.804	0.866
660	633	0.668	0.722	625	0.709	0.765	618	0.752	0.810	611	0.797	0.857
670	637	0.662	0.715	630	0.703	0.758	623	0.745	0.803	616	0.789	0.849
680	642	0.656	0.708	635	0.696	0.751	627	0.739	0.795	620	0.782	0.841
690	647	0.650	0.701	639	0.690	0.744	632	0.732	0.788	625	0.775	0.833
700	651	0.644	0.695	644	0.684	0.737	636	0.726	0.780	629	0.769	0.825
710	656	0.639	0.689	648	0.678	0.730	641	0.719	0.773	634	0.762	0.818

表 41-31 清水水力坡降表(三十)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	2.30			2.35			2.40			2.45		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
200	333	1.752	1.949	329	1.852	2.06	326	1.954	2.17	322	2.06	2.28
210	341	1.701	1.889	337	1.797	1.993	334	1.897	2.10	330	2.00	2.21
220	349	1.653	1.833	345	1.746	1.935	342	1.843	2.04	338	1.943	2.15
230	357	1.608	1.782	353	1.700	1.880	349	1.794	1.982	346	1.891	2.09
240	364	1.567	1.734	361	1.656	1.829	357	1.748	1.928	353	1.842	2.03
250	372	1.528	1.689	368	1.615	1.782	364	1.704	1.879	360	1.797	1.978
260	379	1.492	1.647	375	1.576	1.738	371	1.664	1.832	368	1.754	1.929
270	387	1.458	1.608	382	1.540	1.696	378	1.626	1.788	375	1.714	1.883
280	394	1.426	1.570	389	1.506	1.657	385	1.590	1.747	381	1.676	1.839
290	401	1.395	1.535	396	1.474	1.620	392	1.556	1.708	388	1.641	1.798
300	408	1.367	1.502	403	1.444	1.585	399	1.524	1.671	395	1.607	1.759
310	414	1.339	1.471	410	1.415	1.552	406	1.494	1.636	401	1.575	1.723
320	421	1.314	1.441	416	1.388	1.521	412	1.465	1.603	408	1.545	1.688
330	427	1.289	1.413	423	1.362	1.491	418	1.438	1.572	414	1.516	1.655
340	434	1.266	1.386	429	1.337	1.463	425	1.412	1.542	420	1.488	1.624
350	440	1.243	1.361	435	1.314	1.436	431	1.387	1.514	426	1.462	1.594
360	446	1.222	1.336	442	1.291	1.410	437	1.363	1.486	433	1.437	1.565
370	453	1.202	1.313	448	1.270	1.386	443	1.340	1.461	439	1.413	1.538
380	459	1.182	1.291	454	1.249	1.362	449	1.319	1.436	444	1.390	1.512
390	465	1.164	1.269	460	1.230	1.340	455	1.298	1.412	450	1.368	1.487
400	471	1.146	1.249	466	1.211	1.318	461	1.278	1.389	456	1.347	1.463
410	476	1.128	1.229	471	1.192	1.279	466	1.259	1.367	462	1.327	1.440
420	482	1.112	1.210	477	1.175	1.277	472	1.240	1.346	467	1.307	1.418
430	488	1.096	1.192	483	1.158	1.258	478	1.222	1.326	473	1.289	1.396
440	494	1.081	1.175	488	1.142	1.240	483	1.205	1.307	478	1.271	1.376
450	499	1.066	1.158	494	1.126	1.222	489	1.189	1.288	484	1.253	1.356
460	505	1.052	1.142	499	1.111	1.205	494	1.173	1.270	489	1.236	1.337
470	510	1.038	1.126	505	1.079	1.188	499	1.157	1.253	494	1.220	1.319
480	515	1.025	1.111	510	1.083	1.172	505	1.143	1.236	499	1.205	1.301
490	521	1.012	1.096	515	1.069	1.157	510	1.128	1.220	505	1.189	1.284
500	526	0.999	1.082	520	1.056	1.142	515	1.114	1.204	510	1.175	1.268
510	531	0.987	1.069	526	1.043	1.128	520	1.101	1.189	515	1.161	1.252
520	537	0.975	1.055	531	1.031	1.114	525	1.088	1.174	520	1.147	1.236
530	542	0.964	1.043	536	1.019	1.100	530	1.075	1.160	525	1.134	1.221
540	547	0.953	1.030	541	1.007	1.087	535	1.063	1.146	530	1.121	1.206
550	552	0.943	1.018	546	0.996	1.074	540	1.051	1.132	535	1.108	1.192
560	557	0.932	1.006	551	0.985	1.062	545	1.040	1.119	539	1.096	1.179
570	562	0.922	0.995	556	0.974	1.050	550	1.028	1.107	544	1.084	1.165
580	567	0.912	0.984	561	0.964	1.038	555	1.017	1.094	549	1.073	1.152
590	572	0.903	0.973	565	0.954	1.027	559	1.007	1.082	554	1.061	1.140
600	576	0.894	0.963	570	0.944	1.016	564	0.997	1.071	558	1.051	1.128
610	581	0.885	0.953	575	0.935	1.005	569	0.986	1.060	563	1.040	1.116
620	586	0.876	0.943	580	0.925	0.995	574	0.977	1.049	568	1.030	1.104
630	591	0.867	0.933	584	0.916	0.985	578	0.967	1.038	572	1.020	1.093
640	595	0.859	0.924	589	0.908	0.975	583	0.958	1.027	577	1.010	1.082
650	600	0.851	0.915	593	0.899	0.965	587	0.949	1.017	581	1.000	1.071
660	604	0.843	0.906	598	0.891	0.956	592	0.940	1.007	586	0.991	1.061
670	609	0.835	0.897	603	0.882	0.946	596	0.931	0.998	590	0.982	1.050
680	614	0.828	0.888	607	0.874	0.937	601	0.923	0.988	594	0.973	1.040
690	618	0.820	0.880	611	0.867	0.929	605	0.915	0.979	599	0.964	1.031
700	623	0.813	0.872	616	0.859	0.920	609	0.907	0.970	603	0.956	1.021
710	627	0.806	0.864	620	0.852	0.912	614	0.899	0.961	607	0.948	1.012

表 41-32 清水水力坡降表(三十一)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	2.50			2.55			2.60			2.65		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
200	319	2.17	2.40	316	2.28	2.52	313	2.40	2.65	310	2.52	2.78
210	327	2.11	2.33	324	2.22	2.45	321	2.33	2.57	318	2.45	2.69
220	335	2.05	2.26	331	2.15	2.37	328	2.26	2.49	325	2.38	2.61
230	342	1.992	2.19	339	2.10	2.31	336	2.20	2.42	332	2.31	2.54
240	350	1.940	2.14	346	2.04	2.24	343	2.15	2.36	340	2.25	2.47
250	357	1.892	2.08	353	1.991	2.19	350	2.09	2.30	347	2.20	2.41
260	364	1.847	2.03	360	1.944	2.13	357	2.04	2.24	353	2.15	2.35
270	371	1.805	1.980	367	1.899	2.08	364	1.996	2.18	360	2.10	2.29
280	378	1.765	1.935	374	1.857	2.03	370	1.952	2.13	367	2.05	2.24
290	384	1.728	1.891	381	1.818	1.988	377	1.911	2.09	373	2.01	2.19
300	391	1.692	1.851	387	1.780	1.945	383	1.871	2.04	380	1.965	2.14
310	397	1.659	1.812	393	1.745	1.904	390	1.834	2.00	386	1.926	2.10
320	404	1.627	1.776	400	1.711	1.866	396	1.799	1.959	392	1.889	2.05
330	410	1.596	1.741	406	1.679	1.829	402	1.765	1.921	398	1.854	2.01
340	416	1.567	1.708	412	1.649	1.795	408	1.733	1.884	404	1.820	1.976
350	422	1.540	1.676	418	1.620	1.762	414	1.703	1.849	410	1.788	1.940
360	428	1.513	1.646	424	1.592	1.730	420	1.673	1.816	416	1.757	1.905
370	434	1.488	1.618	430	1.566	1.700	426	1.646	1.785	422	1.728	1.872
380	440	1.464	1.590	436	1.540	1.671	431	1.619	1.754	427	1.700	1.840
390	446	1.441	1.564	441	1.516	1.643	437	1.593	1.725	433	1.673	1.810
400	451	1.419	1.539	447	1.493	1.617	443	1.569	1.698	438	1.647	1.781
410	457	1.397	1.514	452	1.470	1.591	448	1.545	1.671	444	1.623	1.753
420	462	1.377	1.491	458	1.449	1.567	454	1.523	1.645	449	1.599	1.726
430	468	1.357	1.469	463	1.428	1.544	459	1.501	1.620	455	1.576	1.700
440	473	1.338	1.447	469	1.408	1.521	464	1.480	1.597	460	1.554	1.675
450	479	1.320	1.427	474	1.389	1.499	469	1.460	1.574	465	1.533	1.651
460	484	1.302	1.407	479	1.370	1.478	475	1.440	1.552	470	1.512	1.628
470	489	1.285	1.387	484	1.352	1.458	480	1.421	1.531	475	1.492	1.605
480	494	1.269	1.369	490	1.335	1.438	485	1.403	1.510	480	1.473	1.584
490	500	1.253	1.351	495	1.318	1.419	490	1.385	1.490	485	1.455	1.563
500	505	1.237	1.333	500	1.302	1.401	495	1.368	1.471	490	1.437	1.543
510	510	1.222	1.316	505	1.286	1.383	500	1.352	1.452	495	1.419	1.523
520	515	1.208	1.300	510	1.271	1.366	505	1.336	1.434	500	1.403	1.505
530	520	1.194	1.284	514	1.256	1.350	509	1.320	1.417	505	1.386	1.486
540	524	1.180	1.269	519	1.242	1.334	514	1.305	1.400	509	1.371	1.469
550	529	1.167	1.254	524	1.228	1.318	519	1.291	1.384	514	1.355	1.451
560	534	1.154	1.240	529	1.214	1.303	524	1.276	1.368	519	1.340	1.435
570	539	1.142	1.226	533	1.201	1.288	528	1.263	1.352	523	1.326	1.418
580	543	1.130	1.212	538	1.189	1.274	533	1.249	1.337	528	1.312	1.403
590	548	1.118	1.199	543	1.176	1.260	538	1.236	1.323	532	1.298	1.387
600	553	1.106	1.186	547	1.164	1.246	542	1.224	1.308	537	1.285	1.372
610	557	1.095	1.173	552	1.152	1.233	547	1.211	1.295	541	1.272	1.358
620	562	1.084	1.161	556	1.141	1.220	551	1.199	1.281	546	1.259	1.344
630	566	1.074	1.149	561	1.130	1.208	555	1.188	1.268	550	1.247	1330
640	571	1.064	1.138	565	1.119	1.196	560	1.176	1.255	555	1.235	1.317
650	575	1.053	1.127	570	1.108	1.184	564	1.165	1.243	556	1.223	1.304
660	580	1.044	1.116	574	1.098	1.172	569	1.154	1.231	563	1.212	1.291
670	584	1.034	1.105	578	1.088	1.161	573	1.144	1.219	567	1.201	1.279
680	588	1.025	1.094	583	1.078	1.150	577	1.133	1.207	572	1.190	1.267
690	593	1.016	1.084	587	1.069	1.139	581	1.123	1.196	576	1.179	1.255
700	597	1.007	1.074	591	1.059	1.129	585	1.111	1.185	580	1.169	1.234
710	601	0.998	1.066	595	1.050	1.119	590	1.104	1.174	584	1.159	1.232

表 41-33 清水水力坡降表(三十二)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	2.70			2.75			2.80			2.85		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
200	307	2.64	2.91	304	2.77	3.05	302	2.90	3.19	299	3.04	3.34
210	315	2.57	2.82	312	2.69	2.96	309	2.82	3.09	306	2.95	3.23
220	322	2.49	2.74	319	2.61	2.87	316	2.74	3.00	314	2.86	3.14
230	329	2.43	2.66	326	2.54	2.79	323	2.66	2.92	321	2.79	3.05
240	336	2.36	259	333	2.48	2.71	330	2.60	2.84	327	2.72	2.97
250	343	2.31	2.52	340	2.42	2.64	337	2.53	2.76	334	2.65	2.89
260	350	2.25	2.46	347	2.36	2.58	344	2.47	2.70	341	2.59	2.82
270	357	2.20	2.40	354	2.31	2.51	350	2.41	2.63	347	2.53	2.75
280	363	2.15	2.35	360	2.25	2.46	357	2.36	2.57	354	2.47	2.69
290	370	2.11	2.29	366	2.21	2.40	363	2.31	2.51	360	2.42	2.63
300	376	2.06	2.24	373	2.16	2.35	369	2.26	2.46	366	2.37	2.57
310	382	2.02	2.20	379	2.12	2.30	375	2.22	2.41	372	2.32	2.52
320	388	1.982	2.15	385	2.08	2.25	381	2.18	2.36	378	2.28	2.47
330	394	1.945	2.11	391	2.04	2.21	387	2.14	2.31	384	2.23	2.42
340	400	1.909	2.07	397	2.00	2.17	393	2.10	2.27	390	2.19	2.37
350	406	1.876	2.03	403	1.966	2.13	399	2.06	2.23	395	2.16	2.33
360	412	1.844	1.997	408	1.933	2.09	405	2.02	2.19	401	2.12	2.29
370	418	1.813	1.962	414	1.900	2.05	410	1.990	2.15	407	2.08	2.25
380	423	1.784	1.929	419	1.870	2.02	416	1.958	2.11	412	2.05	2.21
390	429	1.755	1.897	425	1.840	1.986	421	1.927	2.08	417	2.02	2.17
400	434	1.728	1.866	430	1.812	1.954	426	1.898	2.04	423	1.986	2.14
410	440	1.702	1.837	436	1.785	1.923	432	1.869	2.01	428	1.956	2.10
420	445	1.677	1.809	441	1.758	1.894	437	1.842	1.981	433	1.927	2.07
430	450	1.653	1.781	446	1.733	1.865	442	1.815	1.952	438	1.900	2.04
440	456	1.630	1.755	451	1.709	1.838	447	1.790	1.923	443	1.873	2.01
450	461	1.608	1.730	456	1.688	1.812	452	1.765	1.896	448	1.848	1.982
460	466	1.586	1.706	461	1.663	1.786	457	1.742	1.869	453	1.823	1.954
470	471	1.566	1.683	466	1.641	1.762	462	1.719	1.843	458	1.799	1.927
480	476	1.546	1.660	471	1.620	1.738	467	1.697	1.819	463	1.776	1.901
490	481	1.526	1.638	476	1.600	1.715	472	1.676	1.795	468	1.754	1.876
500	486	1.507	1.617	481	1.580	1.693	477	1.655	1.772	473	1.732	1.852
510	490	1.489	1.597	486	1.561	1.672	482	1.635	1.749	477	1.711	1.829
520	495	1.472	1.577	491	1.543	1.651	486	1.616	1.728	482	1.691	1.806
530	500	1.455	1.558	495	1.525	1.631	491	1.597	1.707	487	1.671	1.784
540	505	1.438	1.539	500	1.509	1.612	496	1.579	1.686	491	1.652	1.763
550	509	1.422	1.521	505	1.490	1.593	500	1.561	1.666	496	1.634	1.742
560	514	1.406	1.504	509	1.474	1.574	505	1.544	1.647	500	1.616	1.722
570	518	1.391	1.487	514	1.458	1.557	509	1.527	1.626	505	1.598	1.703
580	523	1.376	1.470	518	1.443	1.539	514	1.511	1.611	509	1.581	1.684
590	527	1.362	1.454	523	1.428	1.523	518	1.495	1.593	513	1.565	1.665
600	532	1.348	1.483	527	1.413	1.506	522	1.480	1.576	518	1.549	1.648
610	536	1.334	1.423	531	1.399	1.490	527	1.465	1.559	522	1.533	1.630
620	541	1.321	1.408	536	1.385	1.475	531	1.451	1.543	526	1.518	1.613
630	545	1.308	1.394	540	1.371	1.460	535	1.436	1.527	531	1.503	1.597
640	549	1.296	1.380	544	1.358	1.445	539	1.423	1.512	535	1.489	1.581
650	554	1.283	1.366	549	1.345	1.431	544	1.409	1.497	539	1.475	1.565
660	558	1.272	1.353	553	1.333	1.417	548	1.396	1.482	543	1.461	1.550
670	562	1.260	1.340	557	1.321	1.403	552	1.383	1.468	547	1.448	1.535
680	566	1.248	1.327	561	1.309	1.390	556	1.371	1.454	551	1.434	1.520
690	570	1.237	1.315	565	1.297	1.377	560	1.358	1.441	555	1.422	1.506
700	575	1.226	1.303	569	1.286	1.364	564	1.347	1.427	559	1.409	1.492
710	579	1.216	1.291	573	1.275	1.352	568	1.335	1.414	563	1.397	1.479

表 41-34 清水水力坡降表(三十三)

Q/L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}								
	2.90			2.95			3.00		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
200	296	3.18	3.48	294	3.32	3.64	291	3.47	3.79
210	394	3.08	3.38	301	3.22	3.53	299	3.36	3.68
220	311	3.00	3.28	308	3.13	3.42	306	3.27	3.57
230	318	2.92	3.19	315	3.05	3.33	312	3.18	3.47
240	325	2.84	3.10	322	2.97	3.24	319	3.10	3.38
250	331	2.77	3.02	328	2.89	3.15	326	3.02	3.29
260	338	2.70	2.94	335	2.83	3.07	332	2.95	3.21
270	344	2.64	2.87	341	2.76	3.00	339	2.88	3.13
280	351	2.58	2.81	348	2.70	2.93	345	2.82	3.06
290	357	2.53	2.75	354	2.64	2.87	351	2.76	2.99
300	363	2.48	2.69	360	2.59	2.80	357	2.70	2.93
310	369	2.43	2.63	366	2.54	2.75	363	2.65	2.86
320	375	2.38	2.58	372	2.49	2.69	369	2.60	2.81
330	381	2.34	2.53	377	2.44	2.64	374	2.55	2.75
340	386	2.29	2.48	383	2.40	2.59	380	2.50	2.70
350	392	2.25	2.43	389	2.35	2.54	385	2.46	2.65
360	398	2.22	2.39	394	2.31	2.49	391	2.42	2.60
370	403	2.18	2.35	400	2.28	2.45	396	2.38	2.56
380	408	2.14	2.31	405	2.24	2.41	402	2.34	2.51
390	414	2.11	2.27	410	2.20	2.37	407	2.30	2.47
400	419	2.08	2.23	416	2.17	2.33	412	2.27	2.43
410	424	2.05	2.20	421	2.14	2.29	417	2.23	2.39
420	429	2.02	2.16	426	2.11	2.26	422	2.20	2.36
430	435	1.987	2.13	431	2.08	2.23	427	2.17	2.32
440	440	1.959	2.10	436	2.05	2.19	432	2.14	2.29
450	444	1.932	2.07	441	2.02	2.16	437	2.11	2.25
460	449	1.906	2.04	446	1.992	2.13	442	2.08	2.22
470	454	1.881	2.01	450	1.966	2.10	447	2.05	2.19
480	459	1.857	1.986	455	1.940	2.07	451	2.03	2.16
490	464	1.834	1.960	460	1.916	2.05	456	2.00	2.13
500	469	1.811	1.935	465	1.892	2.02	461	1.976	2.11
510	473	1.789	1.910	469	1.870	1.994	465	1.952	2.08
520	478	1.768	1.887	474	1.848	1.970	470	1.929	2.05
530	482	1.748	1.864	478	1.826	1.946	474	1.907	2.03
540	487	1.728	1.842	483	1.805	1.923	479	1.885	2.01
550	491	1.708	1.820	487	1.785	1.900	483	1.864	1.982
560	496	1.690	1.799	492	1.765	1.878	488	1.843	1.959
570	500	1.671	1.779	496	1.746	1.857	492	1.824	1.937
580	505	1.654	1.759	500	1.728	1.836	496	1.804	1.916
590	509	1.636	1.740	505	1.710	1.816	500	1.785	1.895
600	513	1.620	1.721	509	1.692	1.797	505	1.767	1.874
610	518	1.603	1.703	513	1.675	1.778	509	1.749	1.855
620	522	1.587	1.685	517	1.659	1.759	513	1.732	1.835
630	526	1.572	1.668	521	1.642	1.741	517	1.715	1.817
640	530	1.557	1.651	526	1.627	1.724	521	1.699	1.798
650	534	1.542	1.635	530	1.611	1.707	525	1.682	1.781
660	538	1.528	1.619	534	1.596	1.690	529	1.667	1.763
670	542	1.514	1.603	538	1.582	1.674	533	1.652	1.746
680	546	1.500	1.588	542	1.567	1.658	537	1.637	1.730
690	550	1.487	1.573	546	1.553	1.643	541	1.622	1.714
700	554	1.474	1.559	550	1.540	1.628	546	1.608	1.698
710	558	1.461	1.545	554	1.526	1.613	549	1.594	1.682

表 41-35 清水水力坡降表(三十四)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.30			1.35			1.40			1.45		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
620	779	0.205	0.229	765	0.225	0.252	751	0.247	0.275	738	0.270	0.300
630	786	0.203	0.227	771	0.223	0.249	757	0.244	0.272	744	0.267	0.297
640	792	0.201	0.225	777	0.221	0.246	763	0.242	0.270	750	0.265	0.294
650	798	0.198 7	0.222	783	0.219	0.244	769	0.240	0.267	755	0.262	0.291
660	804	0.196 9	0.220	789	0.217	0.242	775	0.238	0.264	761	0.260	0.288
670	810	0.195 1	0.218	795	0.215	0.239	781	0.235	0.262	767	0.257	0.285
680	816	0.193 3	0.216	801	0.213	0.237	786	0.233	0.259	773	0.255	0.283
690	822	0.191 6	0.214	807	0.211	0.235	792	0.321	0.257	778	0.253	0.280
700	828	0.189 9	0.212	813	0.209	0.233	798	0.229	0.254	784	0.251	0.277
710	834	0.188 3	0.210	818	0.207	0.231	804	0.227	0.252	790	0.248	0.275
720	840	0.186 7	0.208	824	0.205	0.229	809	0.225	0.250	795	0.246	0.273
730	846	0.185 1	0.206	830	0.204	0.227	815	0.223	0.248	801	0.244	0.270
740	851	0.183 6	0.205	835	0.202	0.225	820	0.222	0.246	806	0.242	0.268
750	857	0.182 1	0.203	841	0.200	0.223	826	0.220	0.243	812	0.240	0.265
760	863	0.180 6	0.201	847	0.198 7	0.221	831	0.218	0.241	817	0.238	0.263
770	868	0.179 1	0.199 5	852	0.197 1	0.219	837	0.216	0.239	822	0.236	0.261
780	874	0.177 7	0.197 8	858	0.195 6	0.217	842	0.214	0.237	828	0.234	0.259
790	880	0.176 3	0.196 2	863	0.194 1	0.215	848	0.213	0.235	833	0.233	0.257
800	885	0.175 0	0.194 6	869	0.192 6	0.214	853	0.211	0.234	838	0.231	0.255
810	891	0.173 7	0.193 1	874	0.191 1	0.212	858	0.210	0.232	843	0.229	0.253
820	896	0.172 4	0.191 6	879	0.189 7	0.210	864	0.208	0.230	849	0.227	0.251
830	902	0.171 1	0.190 1	885	0.188 3	0.209	869	0.206	0.228	854	0.226	0.249
840	907	0.169 8	0.188 6	890	0.186 9	0.207	874	0.205	0.226	859	0.224	0.247
850	912	0.168 6	0.187 2	895	0.185 5	0.205	879	0.203	0.225	864	0.222	0.245
860	918	0.167 4	0.185 8	901	0.184 2	0.204	884	0.202	0.223	869	0.221	0.243
870	923	0.166 2	0.184 4	906	0.182 9	0.202	890	0.201	0.221	874	0.219	0.241
880	928	0.165 1	0.183 1	911	0.181 6	0.201	895	0.199 2	0.220	879	0.218	0.240
890	934	0.163 9	0.181 8	916	0.180 4	0.199 4	900	0.197 8	0.218	884	0.216	0.238
900	939	0.162 8	0.180 5	921	0.179 2	0.198 0	905	0.196 5	0.217	889	0.215	0.236
910	944	0.161 7	0.179 2	926	0.177 9	0.196 6	910	0.195 2	0.215	894	0.213	0.234
920	949	0.160 6	0.177 9	931	0.176 8	0.195 2	915	0.193 8	0.214	899	0.212	0.233
930	954	0.159 6	0.176 7	937	0.175 6	0.193 9	920	0.192 6	0.212	904	0.211	0.231
940	960	0.158 5	0.175 5	942	0.174 4	0.192 6	925	0.191 3	0.211	909	0.209	0.230
950	965	0.157 5	0.174 3	947	0.173 3	0.191 3	930	0.190 1	0.209	913	0.208	0.228
960	970	0.156 5	0.173 1	952	0.172 2	0.190 0	934	0.188 9	0.208	918	0.206	0.227
970	975	0.155 5	0.172 0	956	0.171 1	0.188 7	939	0.187 7	0.206	923	0.205	0.225
980	980	0.154 5	0.170 9	961	0.170 0	0.187 5	944	0.186 5	0.205	928	0.204	0.224
990	985	0.153 6	0.169 8	966	0.169 0	0.186 3	949	0.185 3	0.204	932	0.203	0.222
1000	990	0.152 6	0.168 7	971	0.168 0	0.185 1	954	0.184 2	0.202	937	0.201	0.221

表 41-36 清水水力坡降表(三十五)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.50			1.55			1.60			1.65		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
620	725	0.294	0.326	714	0.320	0.354	702	0.347	0.383	692	0.375	0.413
630	731	0.291	0.323	719	0.317	0.350	708	0.343	0.379	697	0.371	0.409
640	737	0.289	0.320	725	0.314	0.347	714	0.340	0.375	703	0.368	0.404
650	743	0.286	0.316	731	0.311	0.343	719	0.337	0.371	708	0.364	0.400
660	748	0.283	0.313	736	0.308	0.340	725	0.334	0.367	714	0.361	0.397
670	754	0.281	0.310	742	0.305	0.336	730	0.331	0.364	719	0.358	0.393
680	760	0.278	0.307	747	0.302	0.333	736	0.328	0.360	724	0.354	0.389
690	765	0.276	0.304	753	0.299	0.330	741	0.325	0.357	730	0.351	0.385
700	771	0.273	0.302	758	0.297	0.327	746	0.322	0.354	735	0.348	0.382
710	776	0.271	0.299	764	0.294	0.324	752	0.319	0.351	740	0.345	0.378
720	782	0.268	0.296	769	0.292	0.321	757	0.316	0.348	745	0.342	0.375
730	787	0.266	0.194	774	0.289	0.318	762	0.314	0.344	751	0.339	0.372
740	793	0.264	0.291	780	0.287	0.316	767	0.311	0.341	756	0.336	0.368
750	798	0.262	0.289	785	0.285	0.313	773	0.309	0.339	761	0.334	0.365
760	803	0.260	0.286	790	0.282	0.310	778	0.306	0.336	766	0.331	0.362
770	808	0.258	0.284	795	0.280	0.308	783	0.304	0.333	771	0.328	0.359
780	814	0.256	0.281	800	0.278	0.305	788	0.301	0.330	776	0.326	0.356
790	819	0.254	0.279	806	0.276	0.303	793	0.299	0.327	781	0.323	0.353
800	824	0.252	0.277	811	0.274	0.300	798	0.297	0.325	786	0.321	0.350
810	829	0.250	0.275	816	0.271	0.298	803	0.294	0.322	791	0.318	0.348
820	834	0.248	0.273	821	0.269	0.296	808	0.292	0.320	795	0.316	0.345
830	839	0.246	0.270	826	0.267	0.293	813	0.290	0.317	800	0.314	0.342
840	844	0.244	0.268	831	0.265	0.291	818	0.288	0.315	805	0.311	0.340
850	849	0.242	0.266	836	0.264	0.289	822	0.286	0.312	810	0.309	0.337
860	854	0.241	0.264	841	0.262	0.287	827	0.284	0.310	815	0.307	0.335
870	859	0.239	0.262	845	0.260	0.285	832	0.282	0.308	819	0.305	0.332
880	864	0.237	0.260	850	0.258	0.282	837	0.280	0.306	824	0.303	0.330
890	869	0.236	0.259	855	0.256	0.280	842	0.278	0.303	829	0.300	0.327
900	874	0.234	0.257	860	0.254	0.278	846	0.276	0.301	833	0.298	0.325
910	879	0.233	0.255	865	0.253	0.276	851	0.274	0.299	838	0.296	0.323
920	884	0.221	0.253	869	0.251	0.274	856	0.272	0.297	843	0.294	0.320
930	888	0.229	0.251	874	0.259	0.273	860	0.270	0.295	847	0.292	0.318
940	893	0.228	0.250	879	0.248	0.271	865	0.269	0.293	852	0.291	0.316
950	898	0.226	0.248	883	0.246	0.269	869	0.267	0.291	856	0.289	0.314
960	903	0.225	0.246	888	0.245	0.267	874	0.265	0.289	861	0.287	0.312
970	907	0.224	0.245	893	0.243	0.265	879	0.264	0.287	865	0.285	0.310
980	912	0.222	0.243	897	0.242	0.264	883	0.262	0.285	870	0.283	0.308
990	917	0.221	0.242	902	0.240	0.262	888	0.260	0.283	874	0.281	0.306
1 000	921	0.219	0.240	906	0.239	0.260	892	0.259	0.281	878	0.280	0.304

表41-37 清水水力坡降表(三十六)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.70			1.75			1.80			1.85		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
620	681	0.405	0.444	672	0.436	0.478	662	0.468	0.512	653	0.502	0.548
630	687	0.401	0.440	677	0.431	0.473	668	0.463	0.507	658	0.497	0.543
640	692	0.397	0.435	682	0.427	0.468	673	0.459	0.502	664	0.492	0.537
650	698	0.393	0.431	688	0.423	0.463	678	0.455	0.497	669	0.488	0.532
660	703	0.389	0.427	693	0.419	0.459	683	0.450	0.492	674	0.483	0.527
670	708	0.386	0.423	698	0.415	0.454	688	0.446	0.487	679	0.479	0.522
680	714	0.382	0.419	703	0.412	0.450	694	0.442	0.483	684	0.474	0.517
690	718	0.379	0.415	709	0.408	0.446	699	0.438	0.478	689	0.470	0.512
700	724	0.376	0.411	714	0.404	0.442	704	0.434	0.474	694	0.466	0.507
710	729	0.372	0.407	719	0.401	0.438	709	0.431	0.469	699	0.462	0.502
720	734	0.369	0.404	724	0.397	0.434	714	0.427	0.465	704	0.458	0.498
730	739	0.366	0.400	729	0.394	0.430	719	0.423	0.461	709	0.454	0.494
740	744	0.363	0.397	734	0.391	0.426	723	0.420	0.457	714	0.450	0.489
750	750	0.360	0.393	739	0.388	0.423	728	0.417	0.453	718	0.447	0.485
760	755	0.357	0.390	744	0.384	0.419	733	0.413	0.449	723	0.443	0.481
770	759	0.354	0.387	748	0.381	0.416	738	0.410	0.446	728	0.440	0.477
780	764	0.351	0.384	753	0.378	0.412	743	0.407	0.442	733	0.436	0.473
790	769	0.349	0.380	758	0.375	0.409	748	0.403	0.438	737	0.433	0.469
800	774	0.346	0.377	763	0.373	0.405	752	0.400	0.435	742	0.429	0.465
810	779	0.343	0.374	768	0.370	0.402	757	0.397	0.431	747	0.426	0.462
820	784	0.341	0.371	772	0.367	0.399	762	0.394	0.429	751	0.423	0.458
830	788	0.338	0.369	777	0.364	0.396	766	0.391	0.425	756	0.420	0.455
840	793	0.336	0.366	782	0.362	0.393	771	0.389	0.421	760	0.417	0.451
850	798	0.333	0.363	786	0.359	0.390	775	0.386	0.418	765	0.414	0.448
860	803	0.331	0.360	791	0.356	0.387	780	0.383	0.415	769	0.411	0.444
870	807	0.329	0.358	796	0.354	0.384	784	0.380	0.412	774	0.408	0.441
880	812	0.326	0.355	800	0.351	0.381	789	0.378	0.409	778	0.405	0.438
890	816	0.324	0.352	805	0.349	0.379	793	0.375	0.406	783	0.402	0.435
900	821	0.322	0.350	809	0.347	0.376	798	0.372	0.403	787	0.399	0.431
910	826	0.320	0.347	814	0.344	0.373	802	0.370	0.400	791	0.397	0.428
920	830	0.318	0.345	818	0.342	0.371	807	0.367	0.397	796	0.394	0.425
930	835	0.316	0.343	823	0.340	0.368	811	0.365	0.395	800	0.391	0.423
940	839	0.313	0.340	827	0.338	0.366	815	0.363	0.392	804	0.389	0.420
950	844	0.311	0.338	831	0.335	0.363	820	0.360	0.389	809	0.386	0.417
960	848	0.309	0.336	836	0.333	0.361	824	0.358	0.387	813	0.384	0.414
970	852	0.308	0.333	840	0.331	0.358	828	0.356	0.384	817	0.381	0.411
980	857	0.306	0.331	844	0.329	0.356	833	0.354	0.382	821	0.379	0.409
990	861	0.304	0.329	849	0.327	0.354	837	0.351	0.379	825	0.377	0.406
1 000	865	0.302	0.327	853	0.325	0.351	841	0.349	0.377	930	0.374	0.403
1 100	908	0.285	0.308	895	0.307	0.330	882	0.329	0.354	970	0.353	0.379
1 200	948	0.270	0.291	834	0.291	0.313	921	0.312	0.335	909	0.335	0.359
1 300	987	0.257	0.276	873	0.277	0.297	959	0.297	0.318	946	0.319	0.341
1 400	1 024	0.246	0.263	1 009	0.264	0.283	995	0.284	0.304	982	0.305	0.325
1 500	1 059	0.235	0.252	1 044	0.253	0.271	1 030	0.272	0.290	1 016	0.292	0.311

表 41-38 清水水力坡降表(三十七)

Q /L·s^{-1}	流速 v/m·s^{-1}											
	1.90			1.95			2.00			2.05		
	D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$		D/mm	$100I_0$	
		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管		钢管	铸铁管
620	645	0.537	0.586	636	0.574	0.625	628	0.613	0.665	621	0.652	0.708
630	650	0.532	0.580	641	0.569	0.618	633	0.607	0.659	626	0.646	0.700
640	655	0.527	0.574	646	0.563	0.612	638	0.601	0.652	630	0.640	0.693
650	660	0.522	0.568	651	0.558	0.606	643	0.595	0.645	635	0.634	0.686
660	665	0.517	0.563	656	0.553	0.600	648	0.589	0.639	640	0.628	0.680
670	670	0.512	0.557	661	0.547	0.594	653	0.584	0.633	645	0.622	0.673
680	675	0.508	0.552	666	0.543	0.589	658	0.579	0.627	650	0.617	0.667
690	680	0.503	0.547	671	0.538	0.583	663	0.574	0.621	655	0.611	0.661
700	685	0.499	0.542	676	0.533	0.578	668	0.569	0.615	659	0.606	0.654
710	690	0.494	0.537	681	0.528	0.573	672	0.564	0.610	664	0.600	0.649
720	695	0.490	0.532	686	0.524	0.568	677	0.559	0.604	669	0.595	0.643
730	699	0.486	0.527	690	0.519	0.563	682	0.554	0.599	673	0.590	0.637
740	704	0.482	0.523	695	0.515	0.558	686	0.550	0.594	678	0.585	0.632
750	709	0.478	0.518	700	0.511	0.553	691	0.545	0.589	683	0.581	0.626
760	714	0.474	0.514	704	0.507	0.548	696	0.541	0.584	687	0.567	0.621
770	718	0.470	0.510	709	0.503	0.544	700	0.536	0.579	692	0.571	0.616
780	723	0.467	0.505	714	0.499	0.539	705	0.532	0.574	696	0.576	0.611
790	728	0.463	0.501	718	0.495	0.535	709	0.528	0.569	700	0.562	0.606
800	732	0.460	0.497	723	0.491	0.530	714	0.524	0.565	705	0.558	0.601
810	737	0.456	0.493	727	0.487	0.526	718	0.520	0.560	709	0.554	0.596
820	741	0.453	0.489	732	0.484	0.522	723	0.516	0.556	714	0.550	0.591
830	746	0.449	0.486	736	0.480	0.518	727	0.512	0.552	718	0.546	0.587
840	750	0.446	0.482	741	0.477	0.514	731	0.508	0.547	722	0.542	0.582
850	755	0.443	0.478	745	0.473	0.510	736	0.505	0.543	727	0.538	0.578
860	759	0.440	0.475	749	0.470	0.506	740	0.501	0.539	731	0.534	0.573
870	764	0.437	0.471	754	0.466	0.503	744	0.498	0.535	735	0.530	0.569
880	768	0.433	0.468	758	0.463	0.499	748	0.494	0.531	739	0.526	0.565
890	772	0.431	0.464	762	0.460	0.495	753	0.491	0.528	743	0.523	0.561
900	777	0.428	0.461	767	0.457	0.492	757	0.487	0.524	748	0.519	0.557
910	781	0.425	0.458	771	0.454	0.488	761	0.484	0.520	752	0.516	0.553
920	785	0.422	0.455	775	0.451	0.485	765	0.481	0.516	756	0.512	0.549
930	789	0.419	0.451	779	0.448	0.482	769	0.478	0.513	760	0.509	0.545
940	794	0.416	0.448	783	0.445	0.478	774	0.475	0.509	764	0.506	0.542
950	798	0.414	0.445	788	0.442	0.475	778	0.472	0.506	768	0.502	0.538
960	802	0.411	0.442	792	0.439	0.472	782	0.469	0.502	772	0.499	0.534
970	806	0.408	0.439	796	0.436	0.469	786	0.466	0.499	776	0.496	0.531
980	810	0.406	0.437	800	0.434	0.466	790	0.463	0.496	780	0.493	0.527
990	815	0.403	0.434	804	0.431	0.463	794	0.460	0.493	784	0.490	0.524
1 000	819	0.401	0.431	808	0.428	0.460	798	0.457	0.490	788	0.487	0.521
1 100	859	0.378	0.405	847	0.404	0.432	837	0.431	0.460	827	0.459	0.490
1 200	897	0.358	0.383	885	0.383	0.409	874	0.409	0.435	863	0.435	0.463
1 300	933	0.341	0.364	921	0.365	0.388	910	0.389	0.414	899	0.414	0.440
1 400	969	0.326	0.347	956	0.348	0.370	944	0.372	0.394	932	0.396	0.419
1 500	1 002	0.313	0.332	990	0.334	0.354	977	0.356	0.377	965	0.380	0.401

41.1.2.3 适用范围

(1) 由于该公式是在试验材料相对密度 $\gamma_g = 2.7$ 条件下推导的,因此在 $\gamma_g \geqslant 3.0$ 时,不宜使用。

(2) 对于小流量情况下,计算的临界流速一般偏小,建议在 $D_j < 150$ mm 时,应慎重考虑。

41.1.2.4 沉积问题

由于计算的 D_l 不是标准管径,故在选用管径 $D_j < D_l$ 时,水力损失将有所增大,而选用管径 $D_j > D_l$ 时,管道内将有所沉积。为防止管道堵塞,建议在 $D_l < 200$ mm 时,选用管径 $D_j < D_l$;$D_l > 200$ mm 时,可选择管径 $D_j > D_l$。但是,沉积不易过大,建议控制沉积深度 $h = 0.15D_j$ 左右为宜。

沉积厚度 h/D 见表41-39。

表41-39 沉积厚度 h/D

选用管径 D/mm	$\frac{h}{D}$/%												
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
	临界管径 D_L/mm												
100	99.8	99.3	98.7	98	97.4	96.7	95.7	94.7	93.7	92.6	91.5	90.3	89.1
150	149.7	149	148	147	146	145	144	142.1	141	139	137	135	134
200	199.6	199	198	196	195	193	191	189	187	185	183	181	178
250	249.5	248	247	245	244	241	239	237	234	232	229	226	223
300	299.4	298	296	294	292	290	287	284	281	278	274	271	267
350	349.3	348	346	343	341	338	335	331	328	324	320	316	312
400	399	397	395	392	390	386	383	379	375	371	366	361	356
450	449	447	445	441	438	435	431	426	422	417	412	406	401
500	499	497	494	490	487	483	479	474	468	463	457	451	445
600	599	596	593	588	585	579	574	568	562	556	549	542	535
700	699	696	691	686	682	676	670	663	656	649	640	632	624
800	798	795	790	784	779	773	766	758	749	741	732	722	713

41.1.3 扬送设备选择

扬送设备选择依据是:矿浆流量、所需的扬程、矿浆中平均粒径和硬度,以及现场实际地形条件等因素。在一般情况下,为延长使用寿命,选择设备时建议转速不要超过1450 r/min,当性能可满足需要时,以尽可能选择低转速型号为宜。

41.1.3.1 扬程计算

扬程计算内容有:

(1) 地形高差 H_1。据选矿厂尾矿排出口标高与尾矿最终堆积标高的自然地形高差确定。

(2) 沿程损失 H_2。指选矿厂尾矿出口到尾矿堆积排放点间距离,矿浆输送中的水力损失。

(3) 局部损失 H_3。指沿程的转角、管道零件等附加损失,一般为沿程损失的10%。

(4) 泵站损失 H_4。指泵站内部管件、闸阀等局部损失,通常取5 m。

(5) 剩余扬程 H_5。指矿浆输送终端尚应保有一定的压力,以确保完成矿浆的全程输

送，通常剩余压力取 5 m。

（6）总扬程：$\sum H_{1\sim5}=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3+\Delta H_4+\Delta H_5$。

41.1.3.2　设备选型

根据流量及所需总扬程以及泵站配置等条件，选择设备型号。通常流量小而所需扬程高的情况下，大多选择柱塞泵。在大多数情况下，多选择离心式渣浆泵。这是由于离心式泵的流量大，配置简单、灵活，价格低廉，且适应多段串、并联，适用性较好，可以优先考虑。

41.1.3.3　泵站布置

应当注意的是，当采用串联时，在泵的扬程计算中应考虑到串联时泵的扬程折减，同时串联用泵应事先与厂家联系，并在订货时予以说明，以便厂家在生产时，加强泵壳的强度，确保运行安全。建议同一泵站内直接串联的段数，以不超过 4 段为宜。

为了泵站的布置简单，便于生产操作，尽可能在配置中采用电机与泵间直接连接方式。

泵的备用率：为保持泵站的连续运转，通常均应设备用泵，其备用率应根据尾矿的粒度、硬度、矿浆浓度以及维修条件等因素确定。一般情况下其备用率为 100%；若维修条件好，可按 50% 备用率考虑。

在泵站配置中，要考虑泵站内部排水、清洗设施，即泵站内应有排水系统及排水沟，并设有污水集水池及排污泵等，将污水返回矿浆池内，以确保周边环境不受影响。

为了泵站内设备维修方便，因渣浆泵易损件多，需经常更换，在泵站内应设置地面操作的起重设备，其型号依据泵站内最大单体设备质量确定，并根据方便维修原则选择起重形式（单轨或桥式）。

41.1.3.4　电动机功率计算

通常生产厂家配置的电动机功率均留有一定的裕量，配套设备是可以满足需求的。为了生产运行安全，一般电动机功率应进行复核，其功率计算方法如下：

$$N=\frac{q_k\gamma_k H_s K_H K}{102\eta K_j k_\eta} \tag{41-5}$$

式中　N——所需电动机功率，kW；

q_k——泵扬送矿浆量，L/s；

H_s——泵的清水扬程，m；

K_j——泵的传动效率，直接传动 $K_j=1.0$，皮带传动 $K_j=0.95$，齿轮传动 $K_j=0.95$；

k_η——效率降低率；

γ_k——矿浆相对密度；

K——电动机储备系数，$N<40$ kW 时 $K=1.2$，$N>40$ kW 时 $K=1.1$；

η——泵扬送清水时的效率；

K_H——扬程降低率。

扬程降低率 K_H 与效率降低率 k_η 曲线见图 41-3。

41.1.3.5　泵站安全

（1）止回阀。由于渣浆泵不允许逆转（叶轮将会松动，泵会受损），为确保泵的安全运行，应在泵的出口管线上设置止回阀。为减小水锤压力，可采用缓闭式止回阀。这是泵站运行中必须设置的安全设施。

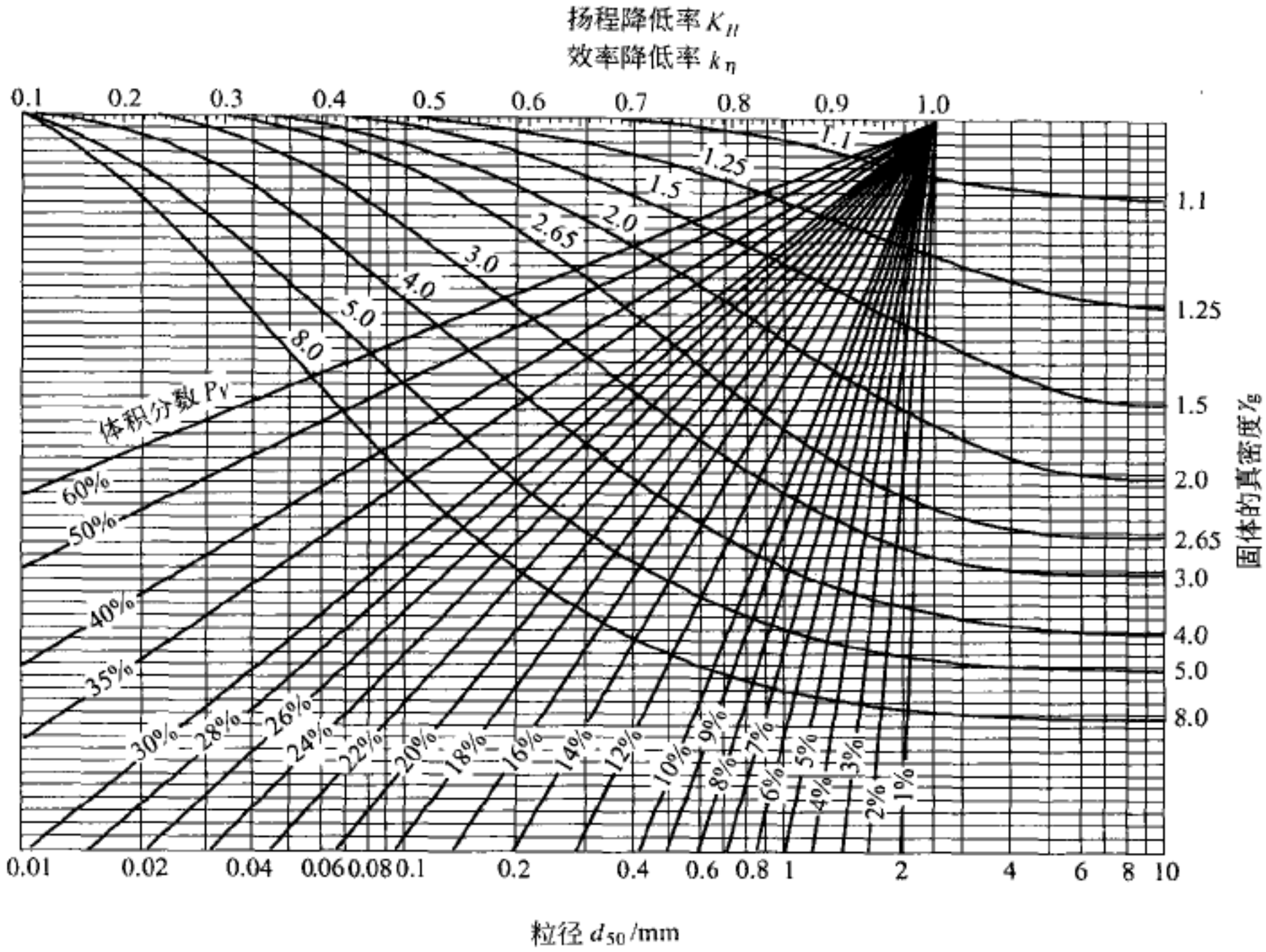


图 41-3 扬程降低率 K_H 及效率降低率 k_η 曲线

(2) 水封泵。在泵站设计中,应设置水封泵,以确保生产运行中的设备安全。水封泵的流量与扬程依据主泵设备型号及特性确定,通常以厂家数据为准。水封泵的备用率一般为 100%。

(3) 事故泵与事故池。为确保泵站运行安全,在意外发生停电或泵转换时,均会产生矿浆泄漏,需设立事故矿浆池和事故池返砂泵。事故池容积一般可按选矿厂生产 0.5 ~ 1 h 的矿浆量加上倒空前段管道内的全部矿浆量,再加上矿浆管清洗水量(一般按 10 min 计)之和计算。而返砂泵的选择,一般按正常输送矿浆量的 10% 计取。这是按照清理事故矿浆池时所加入的流量,以不会影响尾矿浆的正常输送为原则。

41.1.4 尾矿浆输送选线

41.1.4.1 选线原则

尾矿浆输送管线的选择,一般应考虑以下几个因素:

(1) 尽量不占或少占农田。

(2) 避免经过市区、集镇和居民区。

(3) 结合泵站位置的选择,尽量缩短管线长度。

(4) 在线路选择上,尽可能保持线路坡度单一,避免多次上下起伏,并尽可能避开不良地质条件,尽量少跨越河流、沟道,避免在坍陷区和洪水淹没区通过线路。

41.1.4.2 管道铺设

由于尾矿浆输送管道较易磨损,需要经常检查与维护。为便于维修及维护,通常采用明

设方式，遇特殊情况必须埋设（或暗设）时，需经论证并采用必要的措施（如设放矿点及矿浆存储设施），以保证矿浆输送运行中的安全。

尾矿浆输送线路，通常要留有足够的人行巡检道路（宽度不小于0.6 m），并在沿线设立通风与照明设施。挖填方边坡坡度依据现场实际工程地质条件确定，若线路与公路、铁路交叉时，应尽量从其下部通过。一般在跨越公路、铁路时应设置穿越套管，以便更换。若必须在其下部进行巡检和通行时，必须设立涵洞，其高度不小于1.8 m，宽度为线路宽度加上人行道宽度，并在其内设置排水沟，以防淹没。

应当注意，凡线路跨越公路、铁路、河流等时，必须取得相关部门的同意，并遵守其相关规定。在寒冷地区铺设管线时，应考虑其防寒措施，如管道保温、提高坡度，以确保停止运行时，及时放空管道，严防冻害。若遇架空时，应根据管径及检修条件等因素决定是否设置管桥。若设置管桥时，应设有人行道并设置护栏，其宽度除考虑工作人员检修通行条件，尚应考虑作业时的材料运输要求。若遇线路过陡地段时，应考虑到线路的稳定性和消能方式。这是由于矿浆输送过程中一旦停运时，将会造成管道淤堵。若必须采用这方式时，注意管径应选择小于临界管径，并在最低点必须设置排放口及矿浆堆存场地。

41.1.4.3 输送材料

压力输送矿浆时，建议采用内衬的复合钢管、高密度聚乙烯耐磨管，这些材料不仅可大幅度减少生产运行中的维修工作量，而且对减小水力损失极为重要，它符合节能和建设节约型社会的精神。此外，在矿浆输送时，还应考虑管线停止运行时的伸缩以及在最高点处通气、排气问题。

41.1.5 尾矿输送成本

尾矿输送成本主要由两大部分组成，即折旧费和经营费。

折旧费主要根据项目的耐用年限不同，其折旧率也不同；按各不同分项分别计算年折旧费，其最大耐用年限以选矿厂生产服务年限为准。各不同项目年折旧率见表41-40。

表41-40 各不同项目年折旧率

项 目	建筑物	水管	尾矿输送管			土石坝等水工构筑物	水泵	渣浆泵	电气	配电	汽车
			钢管	复合管	HDPE						
折旧率/%	1/T	3.0	20	2.5	25	1.5	10	33	25	60	16

注：T为耐用年限（按企业生产年限计）；HDPE为高密度聚乙烯管。

经营费中以设备费及电费为主，其次还包括设备维修费、人工工资以及其他附属费用等。由于电耗与运转功率有关，所以电费计算中以运转功率为准；工人工资按年平均工资确定；维修费因项目不同，其维修费率不同，则分项计算（见表41-41）。

表41-41 年维修费率

项 目	建筑物	输水管	尾矿输送管			土石坝等水工构筑物	水泵	渣浆泵	电气	配电	汽车
			钢管	复合管	HDPE						
维修费率/%	1/T	0.5	1	0.15	0.15	0.2	15	200	2	5	20

注：T为耐用年限（按企业生产年限计）；HDPE为高密度聚乙烯管。

将年折旧费与经营费相加即为年运行费用。将年运行费用除以年尾矿输送量即为尾矿输送成本。

41.2 尾矿干式(过滤)排放

41.2.1 干式排放的条件

尾矿干式(过滤)排放的条件如下:

(1) 尾矿处理量较小。由于选矿厂原矿处理规模较小,相对尾矿量少,采用干式处理时,其运输排放堆存量少,需要堆存场地较小,易于处理。

(2) 气候干燥地区。由于气候干旱少雨,干式堆存易于处理,避免在雨季因降水而使已堆存的干尾矿形成泥浆体而流失。

(3) 地形条件好。周边易排水,使降水仅限于堆存场地局部地方,例如:局部山顶平台或较小的沟谷,四周被截流后,沟谷内呈无水干燥状态。

(4) 尾矿粒径相对较粗。尾矿平均粒径相对较粗,则易过滤,滤饼水分少,容易运输和堆存,不易造成粉尘飞扬,有利于周边环境。

(5) 干堆场远离居民区及生活设施。在干堆场周边没有居民区及工业、生活等设施,以防止旱季因受风速影响,粉尘污染周边环境。

(6) 地震高发区。在地震烈度较高、多发的地震区,采用干式排放有利于堆积体的抗震性能。由于经过过滤机脱水后的尾矿含水率大约在12% ~15%之间,尾矿处于非饱和状态,在发生地震时,尾矿堆体内含水量小,而不会发生液化现象,有利于堆积体安全。

41.2.2 主要设施

尾矿干式(过滤)排放的主要设施有:

(1) 过滤设备。把尾矿浆从液态经脱水后形成固态,过滤脱水设备是必不可少的。常采用的脱水设备有真空过滤机、压滤机(水平与垂直)或陶瓷过滤机等。其设备需使尾矿浆通过脱水后形成含水量较低的滤饼。

(2) 运输堆放设备。运输设备主要是指自卸汽车,用于将滤饼从过滤车间送到堆存场地;摊平碾压设备主要指推土机、碾压机等,用于将滤饼堆放的锥体摊平、碾压,使之形成强度较高的尾矿堆体。或者,采用皮带运输机输送滤饼;此运输方法必须有分皮带运输机,将尾矿滤饼均匀分送到各个堆放点,然后经过摊平碾压处理。

(3) 截流措施。在堆体四周做好排水沟,将堆体周边水流截除,使堆放场地处于干燥状态,以防止因降水使泥浆流失而危及堆体安全和污染周边环境。

(4) 拦渣过滤设施。一般在堆场下游设拦渣坝,以拦截堆积场内因降水而流出的渣浆,并将堆场的降水及渗水通过拦渣坝,将渣浆中的水排出堆场下游,因此拦渣坝的高度需要根据可能下泄的渣量确定。

(5) 水回收设施。水回收设施包括两部分:第一部分回收经过滤机脱水的滤液,送到选矿厂工艺流程中作为生产补充水,重复利用率不小于75%;第二部分为堆场内的渗透水,在拦渣坝外设截水池,将水收集后再送回选矿厂供生产使用,或将渗透水进行处理,水质达到

环保要求后排放。

41.2.3　干式排放成本

尾矿干式排放的生产成本计算与尾矿湿式排放的生产成本计算方法相同，但是由于尾矿干式排放所需的设备较多，较湿式处理的成本要高很多。根据生产实践，一般尾矿干式排放堆存比尾矿湿式排放堆存的运行成本要高达 2 ~ 6 倍左右。

42

尾矿水回收及排放

尾矿库澄清水同其他工业废水相比较，一般来说水量较大，其水中含有毒物相对较少，对下游水体的危害较小。

根据国家环保政策规定，尾矿水的重复利用率一般不小于75%，对于库区上游汇水面积较小的情况下，扣除尾矿孔隙含水、蒸发和渗漏，达到重复利用率75%是有一定难度的。

通常，在库区上游汇水面积较大时，为了有效地保护水资源，以及确保库区下游的农灌用水，多采用清浊分流的排水方式，即将库区上游的水流，通过排水设施绕过库区排往下游水域，保持天然水质条件不变。而库区内的水通过回水设施送往选矿厂作为生产用水，尽最大限度地回收全部澄清水。这种方法不仅减少了水资源的消耗，而且还在降低选矿作业成本上起到了积极的作用。

42.1 尾矿库来水量

尾矿库的来水量包括库区上游的径流量、尾矿浆排放时带入库内的水量两部分。

（1）径流量。由于尾矿库区汇水面积较小，通常缺乏径流观测资料。因此，尾矿库区的径流量多通过降水量来推求。

一般可按保证率90%～95%来推求径流量。通常在地区降水资料中查找径流量，再根据地区典型枯水年逐月分配率，计算出各月份的径流量。

（2）尾矿入库水。按选矿厂排入尾矿库的矿浆量计算，按选矿厂工作日，逐月计算尾矿浆带入库内的水量。

42.2 尾矿库出库水量

尾矿库出库水量包括：

（1）蒸发量。以尾矿库水面面积计算蒸发量，根据典型年逐月蒸发量计算各月份的蒸发水量。

（2）渗漏损失。根据尾矿库的工程地质条件及尾矿特性等因素估计逐月的渗透损失。尾矿库的渗漏损失计算见表42-1。

表42-1 尾矿库渗透损失

地质条件	渗透损失/m	
	年	月
尾矿库位于不透水地基时	0.5	0.04
中等地质条件	0.5～1.0	0.04～0.08
尾矿库位于透水地基时	1～2.0	0.08～0.16

（3）尾矿孔隙中含水量。尾矿堆体孔隙内含水量（截流水量）通常可按下式计算：

$$W_k = \left(\frac{1}{\gamma_d} - \frac{1}{\gamma_g}\right) W \tag{42-1}$$

式中 W_k——尾矿孔隙中含水量；

γ_d——尾矿平均堆积容重；

γ_g——矿石相对密度；

W——排入尾矿库的尾矿量。

（4）回水量。逐月的回水量可按尾矿带入库内水量的75%、80%、85%等分别进行水量平衡计算，以尽量做到不向库区下游泄水为条件进行水量平衡，并根据水量平衡结果确定其必要的调节库容。

（5）水量平衡。根据逐月来水量（入库水量）、逐月出水量（出库水量）进行水量平衡，计算各月的需存储或排放水量，从而计算出所需的调节库容，并以此确定各不同年份汛前、汛后的控制水位。

（6）回水方式。从尾矿库中向选矿厂回水的方式有库内式回水与坝外式回水。

库内式回水即在库内采用浮船或斜坡道台车等取水方式将尾矿库澄清水送往选矿厂供生产使用。此种方式节省能源消耗，可有效利用库内水位的势能，从而减少扬送回水的成本；其缺点是配置及操作系统较为复杂。坝外回水方式是在坝下游尾矿库内排水系统的排水出口处，设立固定泵站将水扬送回选矿厂供生产用水。此方案的优点是泵站配置及操控简单，缺点是没有有效利用库内水位的势能。有的选矿厂矿浆是扬送入库，尾矿库回水可以采用静压力或自流将水送入选矿厂回水池。

究竟采用何种回水方式，需根据工程规模大小、现场实际情况最终经过技术经济比较确定。

43

尾矿综合利用

尾矿库堆存尾矿的目的:一是有效地做好周边环境保护工作,复土还田;二是有效保存好有益矿物资源。由于选矿工艺技术的原因,目前还不能做到将有益矿物全部回收,尾矿中尚保存有大量的有益矿物,有待今后科技进步时再行回收。

目前,对尾矿的综合利用方面已做了许多试验研究工作,但比较现实可行的有两种:一是作为采场采空区的充填料使用(充填采矿法)。这一方式得到较大范围的应用,如铜陵有色金属公司凤凰山铜矿、甘肃金川镍矿、江苏栖霞山铅锌银矿等,尤其江苏栖霞山铅锌银矿已做到全部尾矿被利用。二是作为有益矿物资源重新回收,如甘肃白银选矿厂第一尾矿库、铜陵有色金属公司铜官山铜矿尾矿库、云锡集团公司大屯选厂团山尾矿库等尾矿均作为矿物资源予以回收。此外,作为水泥生产原料的有山东铝厂、中条山有色金属公司等尾矿;也有制作彩色路面砖,如南京吉山铁矿;作为建材用砂、玻璃原料、瓷砖、陶瓷洁具等均有研制生产,但由于尾矿量大、生产成本高及销售方面等原因,目前还没有全面推广。

44 尾矿库维护及生产管理

通常说“设计是基础、管理是关键”,这反映出尾矿库在生产运行中管理工作的重要性。同时,尾矿的建设除初期坝等设施是在基建期内完成的外,大量尾矿堆积坝体是在生产运行中边生产、边施工完成的。因此,尾矿坝的安全管理更突出了其重要性。

国家安全生产监督管理总局 2006 年发布了《尾矿库安全技术规程》,这是做好尾矿库安全生产工作的依据和准则。

44.1 尾矿库维护

尾矿库维护包括以下内容:

(1) 严格控制尾矿堆积坝外坡的平均坡度,是确保尾矿堆积坝体稳定安全的基础,生产运行中必须予以严格控制。

(2) 尾矿排放过程中必须在坝上采用均匀分散排放尾矿,使坝顶整齐均一,严禁在坝上集中放矿。

(3) 严格控制坝前冲积滩长度,不仅可以降低坝体内浸润线的高度,更重要的是确保坝体的安全稳定。必须确保冲积滩长度大于“规范规定”。

(4) 认真做好尾矿堆积体内的排渗设施,可以有效地排出堆积体内的排水,有利于坝体的排水固结,提高坝体的抗剪强度和稳定性,同时可以控制坝体内的浸润线位置。对地震区尾矿堆积体尤为重要,可以保证发生地震时,防止坝体液化失稳。

(5) 库内水位控制是关系到坝体安全的重要保证,在具有一定的澄清水域条件下,尽量降低库内水位,使其冲积滩长度尽可能长一些。这样可以增加调洪能力,有利于增加泄流量,对库区及坝体是极为有利的。

(6) 完善坝体坡面的排水网络,不仅可以消除坝坡面被雨水冲蚀的危险,同时又可以防止水土流失,保持尾矿库的生态环境条件。

44.2 尾矿库安全监测

尾矿库安全监测包括以下内容:

(1) 坝体位移监测。在坝体上设置水平和垂直位移观测点,监测坝体的位移情况,以判断坝体的安全运行状态。

(2) 坝体浸润线观测。坝体内浸润线位置观测和分析,是判定坝体安全稳定的重要措施之一,尤其是处于地震区的尾矿库更为重要,可随时确保坝内浸润线位于设计规定位置之下,以保证安全。

(3) 渗流水监测。对通过坝体渗出的水,应对其流量及水质定期进行观测。观测其流量及水质变化,发现问题及时处理。

(4) 尾矿坝体外观监测。对于尾矿坝外观形态,如变形裂缝大小、方向、深度等外观变化情况进行监测,视其发展与否,分析原因、采取对策、及时处理,以防不测。

44.3 尾矿库安全生产管理

尾矿库的安全是矿山安全生产的重要环节之一,同时也是矿山环境保护工作的重要方面。在尾矿库安全生产管理中,要认真贯彻"安全第一、预防为主、综合治理"的方针,切实执行"谁使用、谁管理、谁负责"的原则,严格遵照《尾矿安全技术规程》、《冶金矿山尾矿设施管理规程》等有关规定,认真做好尾矿库的安全生产管理工作。

44.3.1 尾矿库安全生产管理任务

尾矿库安全生产管理的任务是做好尾矿的分级、输送、筑坝、尾矿库内水的调蓄、回水、防汛、抗震、环境保护、水土保持和尾矿坝、排水(洪)构筑物检查、维护、监测、分析等各项工作,确保尾矿设施的安全生产,防止发生事故灾害。

44.3.2 建立健全安全生产管理机构及规章制度

为做好尾矿设施的安全管理工作,首先必须建立健全安全生产管理机构,配备必要的人员(必须经过培训并取得相应资质的人员),制定完善的安全生产管理规章制度(如各级岗位责任制、工程档案制、尾矿库安全生产管理数据库,定期进行分析处理等),做到安全生产管理工作的常抓不懈,做到科学化、规范化管理。

44.3.3 尾矿库规划

尾矿设施由于占地、工期、堆积方法等方面的原因,一般在基建期内建成一定规模,在生产运行过程中逐年建设,以适应矿山持续生产发展的需要。由于建设持续时间长、投资大,采取分期建设是必然的。为了矿山的正常持续生产,尾矿设施的建设工作必须与矿山生产的发展相适应。因此,必须做好尾矿设施建设的规划工作,做到远近结合,分期实施,确保尾矿设施建设工作满足矿山生产发展的需求。这就要求做出长期规划、工作年度计划,并按照计划提前做好建设工程,以满足生产需求,其中包括年度内尾矿堆积坝标高、水位和滩长控制,以及资金投入征地计划安排和水工构筑的检查与维修等。

对尾矿设施必须按计划规定的内容实施监测和分析,发现问题及时处理,并将相应资料归档(包括观测记录、事故处理记录、图纸及相关文件)。主要监测内容为:

(1) 尾矿堆积坝。包括尾矿堆积坝顶标高、库容增量、外坡坡度及库内坡滩长,排渗设施施工、堆筑方法以及坝体内浸润线位置观测、渗流水量及水质等资料。

(2) 排水(洪)构筑物。包括库内不同时期的水位(汛前与汛后、汛期最高水位),排水设施断面及泄流量、运行状态,构筑物的安全度及发生问题的处理结果等有关文件图纸等。

(3) 其他方面监测。包括坝体渗流、回水量与水质分析,尾矿输送与排放,运行中出现的问题,发生部位及定量分析,处理结果,发生问题对环境的影响等。

45

尾矿库复垦实例

根据国家规定，尾矿库在停止使用后，应进行闭库设计（一般应在停用前3年进行闭库设计），并报请相关部门经审批后方可进行施工，竣工后经相关部门验收合格方可闭库。闭库后尾矿库区范围内的冲积滩上，应进行覆土造田（闭库设计中应包括此内容），有计划地逐步实施垦植。其覆土造田后的土地应交付地方政府管理，交付的同时也将尾矿库安全管理和环境保护及水土保持工作等内容一并交付当地政府负责。在当地政府来正式接收前，其安全管理、环境保护、水土保持等工作仍由原闭库单位负责。

中条山有色金属公司篦子沟铜矿于1975年对已闭库的莫家洼尾矿库实施了覆土造田，覆土厚度0.4～0.6 m，土方工程量约$1.1\times10^5m^3$，共造田$2.134\times10^5m^2$，历时3年并创办了“知青农场”。1980年，对韩家沟尾矿库实施复垦工作，历时半年先后共造田$3.508\times10^5m^2$，土方工程量约$4.0\times10^4m^3$。造田后，种植了小麦、玉米、高粱、豆类、瓜果蔬菜等作物达$2.668\times10^5m^2$，并植树近3000株。

通过复垦工程，尾矿库周边环境得到了极大的改善，使大气中的粉尘量达到了环保规定，防止了水土流失。据统计，仅1989年净收益已超出了复垦时的总投入费用。

铜陵有色金属公司铜官山铜矿尾矿库始建于1967年，并于当年投入运行，于1972年部分闭库。

该尾矿库位于铜陵市区范围内，库区面积$1.05\times10^6m^2$，属于平地型尾矿库，毗邻长江（相距约1 km），库长2.4 km，平均宽度440 m，四周筑坝长5.6 km。至1972年，库内已堆存尾矿约$1.1\times10^7m^3$。

随着城市的发展，部分库区已成为市区的一部分，约$4.0\times10^5m^2$的库区在1972年闭库后，经覆土厚度约0.3 m，并于1976年后逐渐开始利用此部分库区作为建筑场地。建筑面积达$1.5\times10^5m^2$，楼层高度一般为3～4层。于1990年建成的铜陵市体育馆是建筑群中最大的建筑物（可容纳观众约3000人），至今已达20～30年。毗邻长江一侧尾矿坝外坡面及坝脚区已开辟成为街心公园，库内已种植大量的冬青、香樟、梧桐、柳树、白杨、水杉、刺槐等树种，已形成绿树成荫、花草茂盛的良好生态环境。

值得商榷的是，在尾矿库区内进行建筑工程建设，虽然在无地震情况下地基的承载力满足要求，但是一旦发生地震（地震烈度7度）时，建筑物下的尾矿是否会产生液化失稳问题，尚待进一步的研究。因此，不建议在尾矿库覆垦区内进行工程建设。

此外，还有深圳中金岭南公司凡口铅锌矿第一尾矿库，在尾矿堆积坝顶及外坡面种植松树已形成大片森林，生态环境优美，现已与周边山体融为一体。云南牟定铜矿老尾矿库，停用后在冲积滩上覆土厚度0.4～0.6 m，已形成约$1.668\times10^5m^2$的平坦农田，种植了玉米等作物，不仅改变了生态环境，而且有效地防治了尾矿库粉尘污染。

46 尾矿库事故分析

46.1 尾矿库事故实例

在尾矿库失事事故中，以洪水造成溃坝的事故为主，其次有坝坡失稳、渗流破坏，以及其他事故（包括不均匀沉降开裂、泥石流、排水构筑受损等）。

46.1.1 洪水漫溢溃坝

湖南柿竹园有色金属矿牛角垅尾矿库为山谷型尾矿库，于1971年建成并投入运行。该库设计库容 $2.15\times10^6 m^3$，服务年限13年。初期坝（干砌石坝）坝高16 m，后期坝为尾矿堆积坝，设计堆高41.5 m（实际堆高40 m）。该库汇水面积3 km^2，排洪设施为库尾（库区上游）建有断面尺寸为4 m×2.9 m的截洪沟，长约220 m；库内建有断面尺寸为1.2 m×1.9 m的排洪涵洞，长约570 m。

1985年8月25日，因受10号台风影响，突降暴雨，暴雨量达430 mm（设计最大降雨量为195 mm/d，超过设计标准达2.2倍），洪水中挟带有大量泥砂、杂草与树木。此时排洪设施虽已满负荷泄流，但仍无法满足洪水泄流需求，致洪流入库造成洪水漫溢尾矿坝顶，导致溃坝。溃坝造成堆存尾矿约2/3被冲失，房屋损失约8000 m^2，死亡49人。

类似原因造成失事的尾矿库还有江西岿美山钨矿尾矿库（1961年8月）、新冶铜矿龙角山尾矿库（1994年7月）等。

46.1.2 坝坡失稳溃坝

云锡公司新冠采选厂火谷都尾矿库为洼地型尾矿库，于1958年投入运行，设计库容 $1.27\times10^7 m^3$，主坝高（土石混合坝）35 m。由于工程量大，采用分期施工方式施工，一期坝高18 m（相应库容 $4.75\times10^6 m^3$），实际施工中将坝高降低5.5 m。尾矿投入运行后，由于排入库内的尾矿量大，很快满库，而二期工程筑坝上升速度慢，满足不了尾矿堆存需求。为了维持生产，减少筑坝工程量，将坝内坡由原1∶2.5改为1∶1.5，外坡由原1∶2.5～1∶2.75改为1∶1.5～1∶1.75，同时将压实指标降低8%。为了抢赶工程进度，将原规定的铺土厚度由0.2 m增至0.5 m（个别达0.8 m），施工过程中已发现有一段坝体（长约100 m）未经压实（后来成为溃坝缺口部位）。二期坝体竣工后不久，于1962年3月，发现坝顶有长约80 m的纵向裂缝及多条空缝（滑坡前期征兆），经过一个月的观测在此裂缝仍在发展的情况下，即对裂缝做了回填处理。

1962年9月20日，在内坡距坝顶约0.8 m处发现纵向裂缝，长约12 m，宽度2～3 mm。

1962 年 9 月 26 日凌晨发生坝体中部溃决,决口长约 113 m,底宽约 45 m,深达 14 m(在二期坝体内),已达到一期坝顶标高,其泄漏尾矿浆达 $3.68 \times 10^6 m^3$,库内水位降下 8.7 m。此次事故造成 575 间民房被冲毁,受灾人口达 13970 人,死亡 171 人,是中国矿业史上最严重的一次尾矿库溃坝事故。

类似原因造成尾矿库溃坝事故的尾矿库还有陕西镇安金矿(2006 年 4 月)、郑州铝厂灰渣库(1989 年 2 月)等。

46.1.3 渗流破坏造成溃坝

马鞍山黄梅山铁矿金山尾矿库为傍山型尾矿库,于 1980 年投入运行,汇水面积仅 0.25 km^2,设计库容约 $9.0 \times 10^5 m^3$,主坝高 6 m(土坝),总坝高 21.7 m,后期坝为尾矿堆积坝。施工中,将坝轴线向库区推移 188 m 导致库内纵深仅为 150 m,加之该矿尾矿粒径较细(-0.019 mm 含量达 33.16%),为了维持生产澄清水质,常采用高水位运行办法解决,致坝前冲积滩长严重不足。

1986 年 4 月 30 日,在尾矿坝中部发生溃决事故,事故发生时坝前水位距尾矿坝顶仅 0.74 m,处于尾矿子坝直接挡水状态。该子坝顶宽仅 1.2 ~ 1.5 m,水线已达子坝内坡脚。由于水的渗流破坏致子坝坍塌,从而导致溃坝,坝顶溃坝决口长达 245 m,库内矿浆(水及尾矿)约 $8.4 \times 10^5 m^3$ 被泄流一空。此次事故造成大量农田及民房被冲毁,死亡 19 人。

发生类似事故的尾矿库还有西石门铁矿一期尾矿库(1987 年 3 月),贵州铝厂灰渣库 2 号坝管涌造成泄漏事故(1986 年 7 月)等。

46.1.4 排水构筑物受损造成尾矿泄漏

金堆城钼业公司栗西沟尾矿库排洪隧洞塌陷事故。该工程于 1974 年竣工,1983 年 10 月投入运行,1984 年 7 月开始排洪。该库为金堆城钼业公司选矿厂的二期尾矿库,库容 $1.65 \times 10^8 m^3$,总坝高 164.5 m,服务年限为 32 年。初期坝为透水堆石坝,坝高 40.5 m,后期坝为尾矿堆积坝,坝高 124 m。该库排水系统为高 48 m 排水井及长度 850 m、净断面为 3 m ×3.72 m 的城门洞型隧洞。

1988 年 4 月 13 日发生隧洞顶部塌陷事故,塌陷点距排水井约 40 m 处,塌方量(两处塌落)约 $3.3 \times 10^4 m^3$。塌陷时洞上水头约 40 m,流失尾矿浆(含尾矿)约 $1.36 \times 10^6 m^3$,最大泄流量达 80 m^3/s。此次泄漏事故导致陕西、河南两省长达 440 km 的河床被污染,死亡牲畜及家禽近 7000 头(只),沿河一带近 9000 人饮水困难。这是一次严重的环境污染事故。

发生类似事故的尾矿库还有金堆城钼业公司三十亩地选厂木子沟尾矿库(1980 年 12 月)、乳山金矿尾矿库(1980 ~ 1984 年)等。

46.2 导致事故原因及应吸取教训

从上述四类尾矿库事故实例中可以看出,事故发生的原因及应吸取的教训是:

(1) 应尊重科学,严格按照国家相关的规范、规程、规定行事,生产和施工单位不得未经过设计单位的同意擅自更改设计,工程设计中应取得相应的必要基础资料依据,以避免造成严重后果,甚至导致事故发生。

(2) “设计是基础、管理是关键”,生产运行管理十分重要。在生产运行中,必须建立安

全妥善的管理机构,严格制定规章制度并且遵照执行。

(3) 建立完善的监测设施,定期观测,发现问题及时处理。在未判明情况的条件下,不宜盲目采取工程处理措施。

(4) 在安全生产运行管理中,必须贯彻“安全第一、预防为主、综合治理”的方针,在尾矿设施安全管理上,必须认真执行《尾矿库安全技术规定》。

参考文献

[1] 《尾矿设施设计参考资料》编写组. 尾矿设施设计参考资料[M]. 北京:冶金工业出版社,1980.

[2] 《中国有色金属尾矿库概论》编辑组. 中国有色金属尾矿库概论[R]. 北京:中国有色金属工业总公司,1992.

[3] 李作章,徐日升,穆鲁生,等. 尾矿库安全技术[M]. 北京:航空工业出版社,1996.

[4] 田文旗,薛剑光. 尾矿库安全技术与管理[M]. 北京:煤炭工业出版社,2006.

[5] 《国外选矿厂尾矿设施文集》编译组. 国外选矿厂尾矿设施文集[M]. 北京:冶金工业出版社,1978.

[6] 国家经贸委安全生产局. 尾矿工[M]. 北京:气象出版社,2000.

[7] 陈家琦,张恭肃. 小流域暴雨洪水计算[M]. 北京:水利水电出版社,1983.

[8] 《给水排水设计手册》编写组. 给水排水设计手册[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1922.

[9] 云南省安全生产委员会办公室. 安安全全走四方[M]. 昆明:云南科技出版社,2006.

[10] 赵晖. 尾矿工程[R]. 长春:冶金工业部长春黄金设计院,1986.

第8篇　矿井提升及选矿机电设备

贵金属生产技术实用手册

第1篇　总论
第2篇　贵金属矿床
第3篇　贵金属采矿
第4篇　贵金属选矿
第5篇　金银冶金
第6篇　铂族金属冶金
第7篇　尾矿设施
● 第8篇　矿井提升及选矿机电设备
第9篇　贵金属二次资源的回收与利用
第10篇　贵金属取样与测试
第11篇　黄金工业环境保护
第12篇　贵金属技术经济及案例
第13篇　贵金属化工产品深加工
第14篇　贵金属材料的应用与发展
附　录

47

矿井提升设备

47.1 概述

地下矿山采场与地表连通的运输系统主要分为平硐运输、竖井提升和斜井提升。矿山采出的矿石与废石，除部分矿山以电机车拖动矿车组直接沿平硐运出地表外，大部分是通过竖井或斜井（斜坡道）提升运输至井口，然后转运至指定地点。以提升矿石为主的矿井称为主井；以提升废石、人员、材料、设备为主的矿井称为副井；也有主、副提升系统配置在同一矿井内的混合提升井。在竖井提升系统中，主井的矿石提升，按容器不同分为箕斗提升（一般产量大于1000 t/d，井深大于300 m）和罐笼矿车提升（一般产量700 t/d左右，井深300 m左右）；副井提升废石、人员、材料、设备等，均使用罐笼装备。无论主井提升还是副井提升，其提升机都可分为单绳缠绕式提升和多绳摩擦式提升两种。一般单绳缠绕式提升机多用于深度小于600 m的矿井，主机有单卷筒和双卷筒两种；多绳摩擦式提升机多用于深度300～1400 m竖井。地表提升机房的布置形式有井塔式和落地式两种。提升机钢丝绳两端有一端悬挂箕斗或罐笼，另一端配平衡锤的单容器悬挂方式，也有两端分别悬挂箕斗或罐笼的双容器悬挂方式。

国内部分矿山单绳提升机应用实例见表47-1，部分矿山井塔式多绳提升机应用实例见表47-2，部分矿山落地式多绳提升机应用实例见表47-3。

47.2 竖井提升容器

竖井提升容器可分为箕斗和罐笼两类。箕斗的优点是自重小、装卸简便，因而使提升机尺寸及电机功率减小，井筒断面小，装卸载时间少，效率高，生产能力大。其缺点是必须设有井下和井口矿仓及装卸载装置，井架较高，不能运送人员及材料，只能作为主提升设备，需另设副提升设备。罐笼的优点是不需设置井下与井口矿仓，井架高度小，便于矿石分类运输，可担负各种提运任务（材料、设备、人员等），既可作为主提升设备，也可作为副提升设备。其缺点是自重较大，因而提升机尺寸及电机功率随之增大，效率较低，换车作业机械化、自动化较复杂，劳动定员多。因此，在大中型矿山中，罐笼只作为副提升设备，仅在小型矿山中，才被作为主提升设备。

47.2.1 箕斗

竖井箕斗按使用条件和卸载方式可分为翻转式箕斗和底卸式箕斗。翻转式箕斗系列见表47-4，冶金矿山多绳底卸式箕斗系列见表47-5，冶金矿用多绳箕斗规格见表47-6。翻转式箕斗和扇形闸门底卸式箕斗分别见图47-1和图47-2。

表 47-1 国内部分矿山单绳缠绕式提升机应用实例

序号	矿山名称	提升机型号	提升高度/m	提升速度/m·s⁻¹	提升容器规格			提升一次循环时间/s	每日工作小时数/h		每班提升次数/次	设计提升能力/t·d⁻¹	钢绳直径/mm	平衡锤规格		天轮直径/mm	电机容量/kW	投产年份	设计单位
					箕斗规格/m³	罐笼底板尺寸/mm×mm	矿车规格/m³		设计	实际				外形尺寸/mm×mm×mm	质量/kg				
1	梧桐花铅锌矿	2JK-2.5/20	282	4.7	2（翻转式）			91.34	12		152	1000	31	1224×221×5230	5565	2500	240		沈阳有色冶金设计研究院
2	九华山铜矿	2JK-2.5/20	235	4.7	2（翻转式）			63	15		100	1000	31	1467×300×4750	6253	2500	210		马鞍山钢铁设计研究院
3	韦岗铁矿	2JK-3/20	324	4.6	2（翻转式）			115	15		160	1800	31			3000	400		马鞍山钢铁设计研究院
4	狮子山铜矿	KJ2×25×1.20-20	289	4.58	1.5（翻转式）			83	19.5		250	1500	26.5			2500	200	1967	
5	铜绿山铜铁矿	KJ2×3×1.5-11.5	335	8.1	2.1（翻转式）			75.5	15		240	2000	31			3000	480		
6	大姚铜矿	ⅢJIM2Ⅱ-4×1.8	320	5.86	4.5（翻转式）			81.5	17.4		255	4000	37			4000	630	1979	昆明有色冶金设计研究院
7	桃林铅锌矿	ⅢJIM2×4×1.8	200	5.6	3.1（翻转式）			65		20	200	4000	34			3000	550		
8	河北铜矿	KJ2×4×1.8	200	6.7	4			60	15		300	8800（实际）	40			4000	630		
9	东川落雪铜矿二期箕斗井	2Ⅱ-4-1.8	290	9.6	5			80	18		270	5700	43.5			4000	1370	1982	北京有色冶金设计研究总院、昆明有色冶金设计研究院
10	沙河硫铁矿	2JTL1700-900-25	232	3.5		1800×1080	0.7	101（矿）	12.9			300	22	—		2000	115		北京有色冶金设计研究总院
11	韦岗铁矿	2JK2.5×1.2-11.5	233	5.5		4000×1450	0.5	162（人员）	15		102		31	1800×320×4490	7500	2500	250（直流）		马鞍山钢铁设计研究院
12	潭山铅锌矿	XKT2×2×1-20		3.7		1800×1080							23.5	—		2000	115	1973	南昌有色冶金设计研究院
13	焦家金矿	XKT2×2.5×1.2-11	180	6.7		1800×1080（双层）	0.7	82	16.5		242	矿700 废250	28			2500	260		北京有色冶金设计研究总院
14	白乃庙金矿	XKT2×2.5×1.2-20	211	4.7		1800×1080	0.7	87	18.9		258	700	22			2500	130		北京有色冶金设计研究总院
15	狮子山铜矿（副井）	KJ2×3×1.5D	400	5.0		3200×1400	0.6	157	20.5				31	1000×300×5120		2500	240	1967	

续表 47-1

序号	矿山名称	提升机型号	提升高度/m	提升速度/m·s^{-1}	提升容器规格			提升一次循环时间/s	每日工作小时数/h		每班提升次数/次	设计提升能力/t·d^{-1}	钢绳直径/mm	平衡锤规格		天轮直径/mm	电机容量/kW	投产年份	设计单位
					箕斗规格/m^3	罐笼底板尺寸/mm×mm	矿车规格/m^3		设计	实际				外形尺寸/mm×mm×mm	质量/kg				
16	鸡笼山金铜矿	2JK-2.5/11.5	203	6.6		2000×1150	0.7	70.2	8.7		108	200	24	—		2500	180	1982	长沙有色冶金设计研究院
17	大河铜矿	XKT2×2.5×1.2-20	320	6.4		2000×1180	0.75	88.5	12.8		170	矿350 废100	25	—		2500	215	1973	长沙有色冶金设计研究院
18	大厂长坡1号竖井	2BM3000/1520-2	219	5.6		2000×1180 (双层)	0.7	82.6	15		250	矿1000 废150	31	—		2500	310	1965	长沙有色冶金设计研究院
19	水城观音山铁矿	2JK-3/20	160	5.6		3300×1450	2 (侧卸)	128	18		84 (矿)	矿500 (综合井)	34	1110×320×6415	9002	3000	320		昆明有色冶金设计研究院
20	东乡铜矿(主井)	2JK3×1.5D-11.5	505	8.1		2200×1180	1.2	89	14.5		194	2500	28	—		2500	400		南昌有色冶金设计研究院
21	东乡铜矿(副井)	2JK3×1.5D-11.5	470	8.1		3200×1280 (双层)	1.2	88	17		350		34	—		2500	300		南昌有色冶金设计研究院
22	黄沙坪铅锌矿(主井)	KJ2×3×1.5D	254	6.7		2500×1280	1.2	61.4	18.2		254	1080	31	—		3000	350	1964	长沙有色冶金设计研究院
23	武山铜矿(副井)	2KJ3×1.5D	270	6.6		2500×1280	0.75	89	21		168	矿420 450人/班		—		3000	280		南昌有色冶金设计研究院
24	邯郸西石门铁矿	XKT2×3×1.5	387	8.0		3200×1440	1.5 (侧卸)	74	14.4		134	1200	34	—		3000	310	1970	马鞍山钢铁设计研究院
25	金川镍矿新1号井	ⅢJIM2Ⅱ-4×1.8	241	7.4		3200×1440 (双层)	2					1500	43.5	—		4000	800		北京有色冶金设计研究总院
26	中条山铜矿峪铜矿(1号副井)	2JK4×1.8D-20	240	6.2		4500×1760	4	60	15		126	废1300 870人/班	43.5	—		4000	480		南昌有色冶金设计研究院

表 47-2 国内部分矿山井塔式多绳提升机应用实例

项目		张家洼铁矿	梅山铁矿	金山店铁矿	武山铜矿	凤凰山铜矿	三山岛金矿	红透山铜矿	西石门铁矿	丰山铜矿	丰山铜矿	红透山铜矿	张家洼铁矿	金山店铁矿
提升机	直径/mm	4000	3000	4000	2000	2000	2080	2250	2800	2250	2250	2250	2800	2800
	绳数/根	6	6	4	8	6	5	4	6	4	4	4	6	4
	速度/m·s^{-1}	11.75	10	7.3	5	8	7.7	7.85	7	7.9	7.9	7.85	11.8	11.8
容器	载重/t	34	26	22	20	10.5	10.5	4	24	8	6.6	3.2	10	10
	质量/t	28	22	21	19	12.5	10.5	7.5	20	8.2	8	4	12	10.4
	形 式	底卸箕斗	底卸箕斗	底卸箕斗	底卸箕斗	底卸箕斗	底卸箕斗	翻转箕斗	底卸箕斗	底卸箕斗	双层罐笼	单层罐笼	双层罐笼	双层罐笼
	矿车容积/m^3										2×0.7	2×0.5	2	
平衡锤/t		45	35	32	28	17.75	罐笼 14		32	12.5	12.5	5.5	20.5	17
设计井深/m		600	300	417	190	537	352/702	210/870	277	217/413	188/434	215/420	600	417
产量/t·d^{-1}	设 计	7600	7600	7000	600 t/h	2000	2100	1800	7000	3000				
	实 际					3000		3300		无破碎				
同时工作水平/个		1	1~2				箕斗 3 罐笼 6	1	1	1	3	3	3	
矿石块度/mm		350	250				250	250	300	400				
钢绳	首绳直径/mm	39.5	32	37.5	24	22	25.5	21.5	28	23	23	23	28	28
	尾绳/mm	176×27×3	ϕ56×3	ϕ52×2	ϕ37×4	ϕ31×3	ϕ41×2	94×15×2	ϕ41	94×15×2	94×15×2	94×15×2	154×25×2	ϕ41×2
	罐道直径/mm	50	45	38.5	4.5	41	木	32	45	35.5	钢轨	32	45	38.5
电机	形 式	直流	直流	直流	直流	直流	直流	交流	直流	交流	直流	交流	直流	直流
	功率/kW	3200	1800	1200	540	560	519	525	1250	630	500	320	1250	630
设计单位		鞍山黑色冶金矿山设计研究院		长沙黑色冶金矿山设计研究院	南昌有色冶金设计研究院	北京有色冶金设计研究总院			马鞍山钢铁设计研究院	长沙有色冶金设计研究院		北京有色冶金设计研究总院	鞍山黑色冶金矿山设计研究院	长沙黑色冶金矿山设计研究院

表 47-3　国内部分矿山落地式多绳提升机应用实例

矿井名称		格顶山 3 号井	牛头山 7 号副井	大桥副井	大峪沟铁矿	鲍店副井	三河尖主井	钱家营主井	钱家营 1 号副井	钱家营 2 号副井	唐山矿风井	梅山铁矿西南井
提升机	规　格	2.25×4	3.5×4	2.8×4	2×2	2 台 5×2	4.5×4	4.5×4	3×4	3×4	5×2	2.25×4
	速度/m·s^{-1}	7.58	10.6	6.9	3.35	10.8			10		10.8	5.16
井深/m		453	919	416	145	475		600	623		623	365
容　器		双罐	双罐	双罐	单罐	双罐　单罐		双箕斗	双罐		双箕斗	单罐
		1 t 单车	1 t 双车	1 t 双车	1 t 单车	1.5 t 双车		32.5 t 箕斗	1.5 t 双车		12 t 箕斗	0.75 t 双车
		双层罐笼	双层罐笼	双层罐笼	双层罐笼	双层罐笼			双层罐笼			单层
电动机/kW		交流	直流直联	交流	交流	直流直联	直流直联	直流直联	直流直联	直流直联	直流直联	直流
		800	1000	630	115	2000	2500	2×2500	1150	1150	2000	400
天轮	直径/m	2.5	3.2	2.8	1.6	5	4.5	5.2	3	3	5	2
	标高/m	29	28.7	36	19.84	37	52	46.4	37.2	25.2	52.9	22.35
	直径/m	2	3.2	2.8	1.6	5	4.5	5.2	3	3	5	2
	标高/m	24	22.7	31	16.34	28	46.5	39.4	31.7	19.7	45.9	18
井架类型		混凝土框架	混凝土塔式		钢井架	混凝土框架		钢井架	钢井架	钢井架	混凝土井架	钢井架
		有斜腿	无斜腿		有斜腿	有斜腿					有斜腿	
提升机与井筒中心距/m		12	18	27	15	28.4	32	47	22	17	44.5	13
钢绳仰角		66°9′23″	62°27′35″		52°	52°10′5″	58°55′59″				48°51′	56°15′
		69°22′48″	67°49′		51°16′	53°27′51″	62°29′6″				51°2′	60°5′

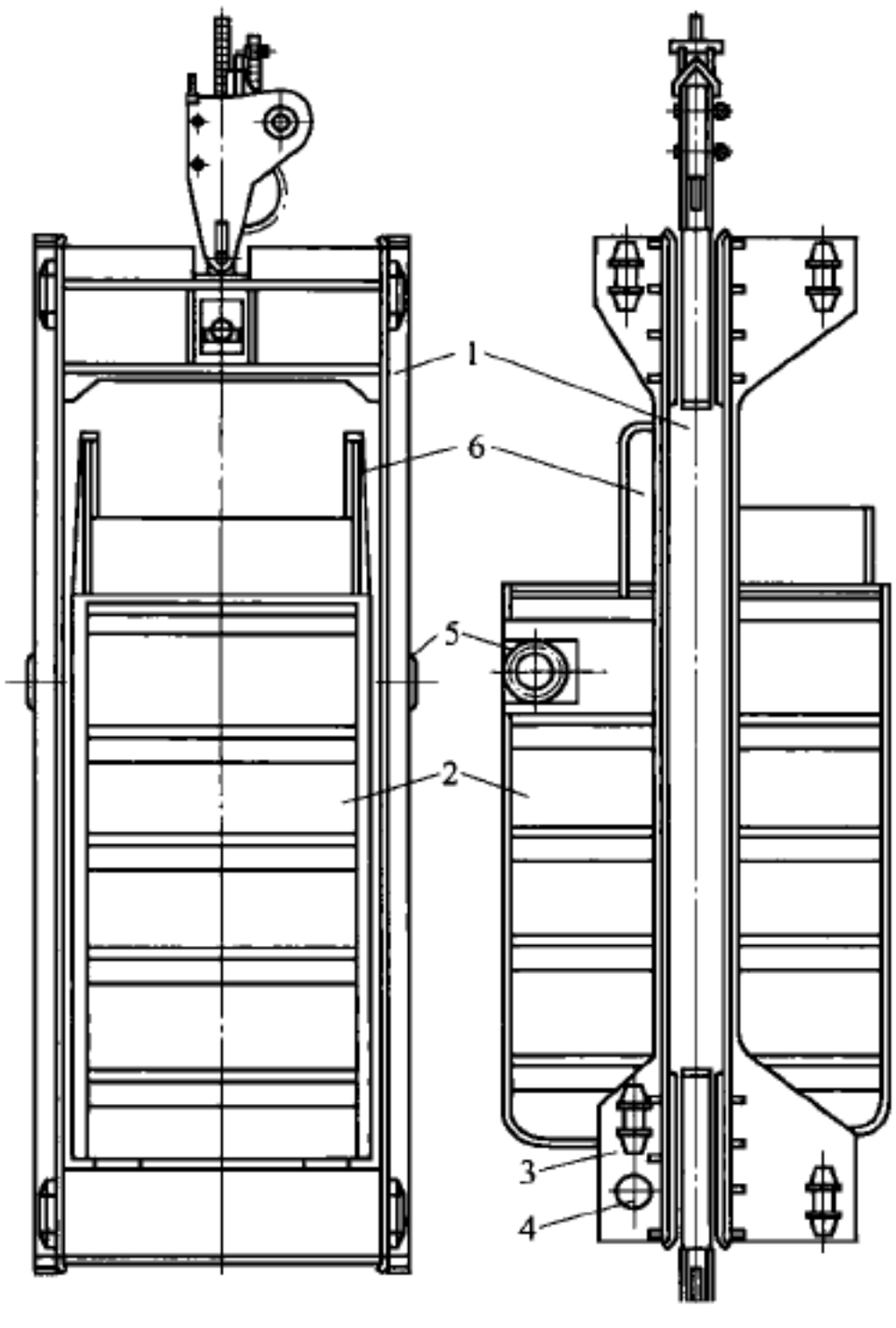


图 47-1 翻转式箕斗

1—框架;2—斗箱;3—底座;4—旋转轴;5—卸载滚轮;6—角板

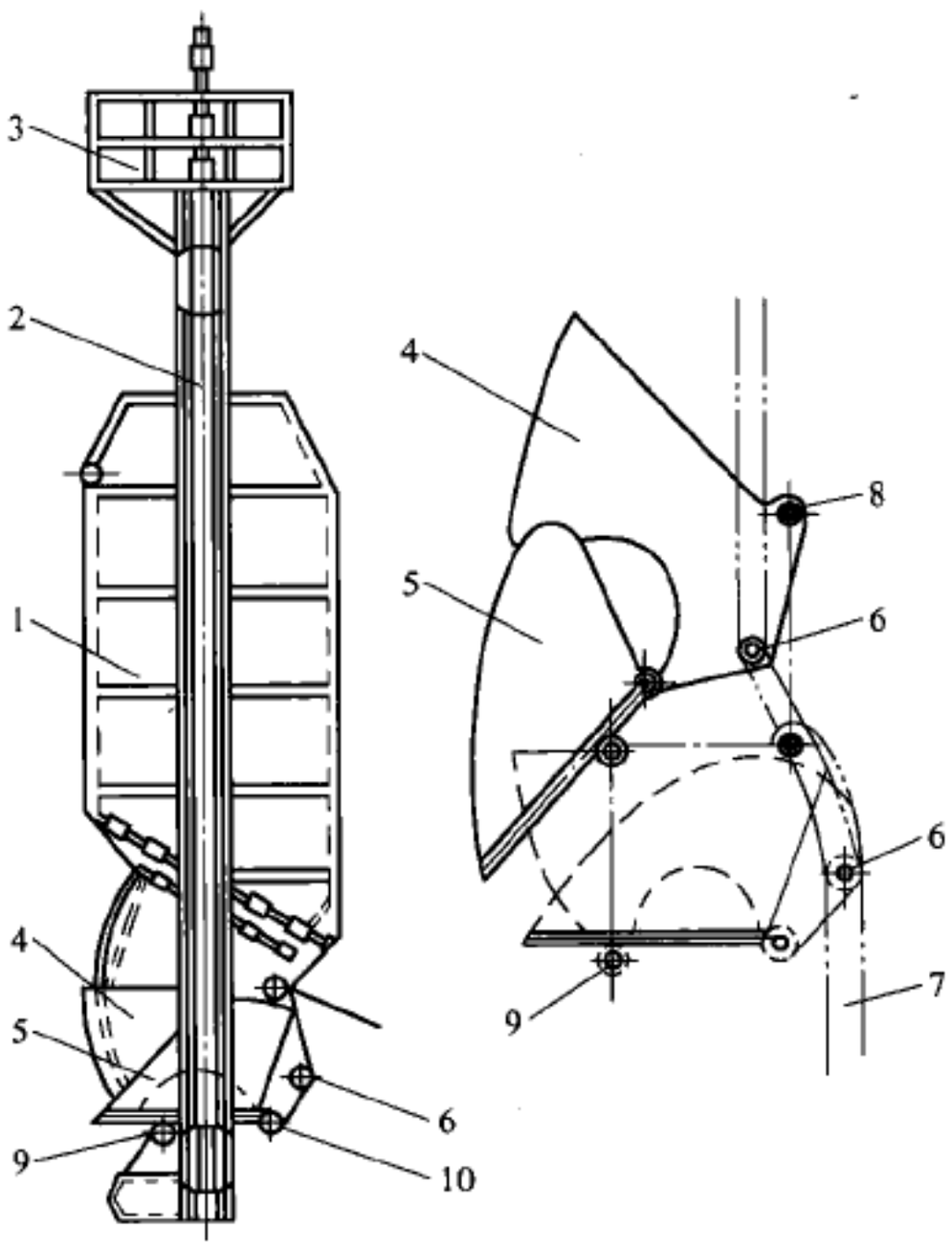


图 47-2 扇形闸门底卸式箕斗

1—斗箱;2—框架;3—平台;4—扇形闸门;5—活动溜槽;6—卸载滚轮;7—卸载曲轨;8—轴;9—滚轮;10—小轴

表 47-4　翻转式箕斗系列

序号	型　号	图　号	几何容积/m^3	最大装载量/t	斗箱内部尺寸		最大外形尺寸			箕斗质量/t	提升钢丝绳直径/mm	矿石块度/mm	钢绳罐道							刚性罐道罐耳	
													罐道绳				悬挂拉紧形式	最大工作负荷/kN	图号	罐耳断面尺寸/mm×mm	间距/mm
					长/mm	宽/mm	长/mm	宽/mm	高/mm				直径/mm	数量/根	间距/mm						
															左右	前后					
1	FJD1.2(2.5)	YJD49	1.2	2.5	1000	900	1134	1338	3462	2.3	18~24.5	0~400	30.5	4	1195	600	油压拉紧、重锤拉紧	117.7	YSG1 YSG3	170×50	1115
2	FJD1.6(3.5)	YJD50	1.6	3.5	1000	900	1134	1338	4102	2.717	20~26.5	0~400	32	4	1195	600	油压拉紧、重锤拉紧	117.7	YSG1 YSG3	170×50	1115
3	FJD2(4)	YJD51	2	4	1100	1000	1236	1452	4321	3.675	22~30	0~400	34	4	1316	680	油压拉紧、重锤拉紧	117.7	YSG1 YSG3	200×65	1240
4	FJD2.5(5.5)	YJD52	2.5	5.5	1100	1000	1236	1452	4831	4.184	24~34	0~400	35.5	4	1316	680	油压拉紧、重锤拉紧	117.7	YSG1 YSG3	200×65	1240
5	FJD3.2(7)	YJD53	3.2	7	1400	1100	1548	1584	4960	5.076	28~37	0~500	38.5	4	1446	740	油压拉紧、重锤拉紧	196	YSG2 YSG4	200×68	1370
6	FJD4(8.5)	YJD54	4	8.5	1400	1100	1548	1584	5605	5.955	32~43	0~500	40.5	4	1446	740	油压拉紧、重锤拉紧	196	YSG2 YSG4	200×68	1370

注：箕斗装满系数按0.85计算，最大装载量按松散矿石密度2.5 t/m^3计算。

型号说明：

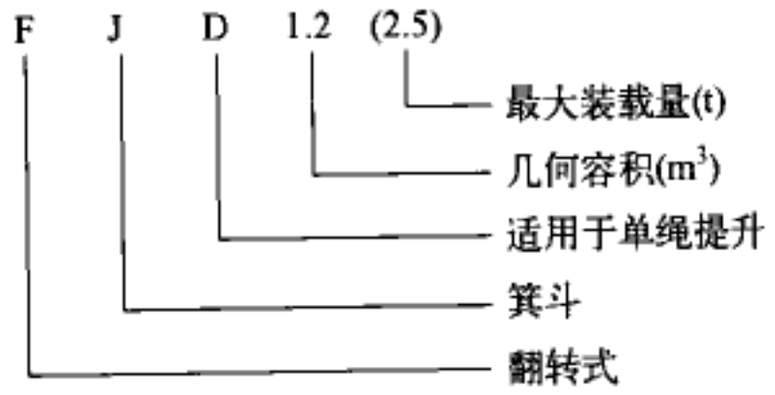
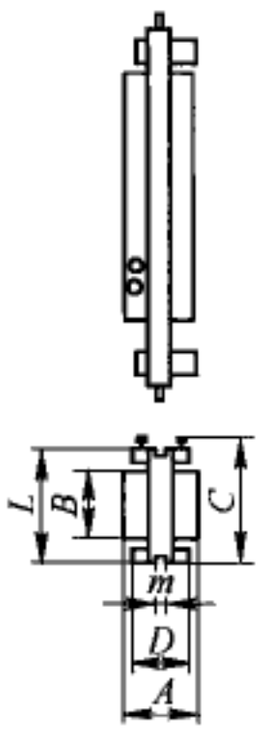


表 47-5 冶金矿山多绳底卸式箕斗系列



型号	斗箱容积/m^3	装载量/t	斗箱 A/mm	斗箱 B/mm	包括悬挂装置箕斗总高/mm	质量/t	刚性罐道 m/mm	刚性罐道 L/mm	钢绳隧道 直径/mm	钢绳隧道 根数/根	钢绳隧道 间距 C/mm	钢绳隧道 间距 D mm	首绳 直径/mm	首绳 根数/根	首绳 间距/mm	尾绳 直径/mm	尾绳 根数/根	尾绳 间距/mm	图号
DJS1/2-3.2	3.2	7	1346	1214	10157	7.8	200	1326	38.5	4	1430	820	20~26.5	4	200	26~35	2	400	YJD2
DJD1/2-3.2	3.2	7	1346	1214	9507	7.65	200	1326	38.5	4	1490	820	20~26.5	4	200	26~35	2	400	YJD2A
DJS1/2-4	4	8.5	1346	1214	11140	8.92	200	1326	38.5	4	1430	820	20~30	4	200,300	26~35	2	400	YJD3
DJD1/2-4	4	8.5	1346	1214	10447	8.58	200	1326	38.5	4	1600	820	20~30	4	200,300	26~35	2	400	YJD3A
DJS1/2-5	5	11	1646	1204	11587	10.3	200	1350	40.5	4	1430	940	23~34	4	300	36~50	2	400	YJD4
DJD1/2-5	5	11	1646	1204	10787	9.98	200	1350	40.5	4	1600	940	22~34	4	300	36~50	2	400	YJD4A
DJS1/2-6.3	6.3	13.5	1646	1204	12417	11.1	200	1350	40.5	4	1430	940	22~34	4	300	36~50	2	400	YJD5
DJD1/2-6.3	6.3	13.5	1646	1204	11617	10.78	200	1350	40.5	4	1600	940	22~34	4	300	36~50	2	400	YJD5A
DJS2/2-8	8	17	1800	1388	13480	14.6	200	1504	40.5	4	1600	1090	24~42	4	300	46~60	2	600	YJD6
DJS2/3-8	8	17	1800	1388	13050	14.38	200	1504	40.5	4	1600	1090	24~34	6	250	46~60	3	350	YJD6A
DJD2/2-8	8	17	1800	1388	12560	13.91	200	1504	40.5	4	1600	1040	24~43	4	300	46~60	2	600	YJD6B
DJS2/3-8	8	17	1800	1388	12130	13.85	200	1504	40.5	4	2040	1040	24~43	6	250	46~60	3	350	YJD6C
DJS2/2-9	9	19	1800	1388	14020	15.4	200	1504	40.5	4	1600	1090	32~43	4	300	46~60	2	600	YJD7
DJS2/3-9	9	19	1800	1388	13590	15.08	200	1504	40.5	4	1600	1090	24~34	6	250	46~60	3	350	YJD7A
DJD2/2-9	9	19	1620	1808	12914	16.78	220	1956	45	4	2010	980	32~43	4	300	46~60	2	700	YJD8
DJD2/3-9	9	19	1620	1808	12484	16.45	220	1956	45	4	2040	980	24~43	6	250	46~60	3	400	YJD8A
DJD2/2-11	11	23.5	1620	1808	13714	18.08	220	1956	45	4	2040	980	32~43	4	300	46~60	2	700	YJD10
DJD2/3-11	11	23.5	1620	1808	13284	17.75	220	1956	45	4	2040	980	24~43	6	250	46~60	3	400	YJD10A
DJD2/2-14	14	30	1620	1808			220	1956	45	4	2140	980							YJD11
DJD2/3-14	14	30	1620	1808			220	1956	45	4	2410	980							YJD11A
DJD2/2-17	17	36	2000	2140			220	2340	50	4	2410	1060							YJD12
DJD2/3-17	17	36	2000	2140			220	2340	50	4	2410	1060							YJD12A

注:设计单位为鞍山黑色冶金矿山设计研究院。

表 47-6 金属矿用多绳箕斗规格

斗箱外形图	卸载方式	斗箱几何容积/m^3	最大装载量/kg	斗箱外形尺寸			包括绳夹的箕斗全高/mm	质量/kg	刚性罐道		钢绳罐道				首绳规格		尾绳规格			图号	资料来源	设计年份	使用地点
				长 A/mm	宽 B/mm	高 H/mm			罐道尺寸 $m \times n$/mm × mm	间距 L/mm	直径/mm	根数/根	间距		直径 × 根数/mm · 根	间距/mm	尺寸/mm × mm	根数/根	间距/mm				
													C/mm	D/mm									
	翻转式	2.1	4200	1180	1135	1885	11755	8533	木 150 × 120	1260	31	4	1330	900	21 × 4	200	φ31	2	420	13003 3440151 - 25 - 7	②	1962	红透山铜矿
	底卸式	2.6	5000	1450	1300	5496	10190	6900	160 × 140	1078	36.5	4	1194	1100	22.5 × 4	340	94 × 15		420	通用 CJ - 431	③	1955	凡口铅锌矿
	底卸式	4	8000	1786	1628	6345	7895	8212	180 × 160	1618	33.5	4	1686	970	23 × 4	300	94 × 15		420	通用 CJ - 548	③	1966	丰山铜矿
	底卸式	5.6（有效）	8000	1723	1146	5380	11000 ~ 11440	9100	—	—	40.5	4	1360	920	(21 ~ 25.5) × 4	200	φ35 ~ 39	2	600	13921	②	1971	
	底卸式	7.2	10500	1746	1146	7230	12710	12500	38 kg/m 钢轨	1350	48	4	1360	920	(20 ~ 22) × 6	100	φ31	3	300	参 27753 33.32 - 24	②	1968	凤凰山铜矿
	底卸式	9	16000	2000	1820	6200	13090	15900	220 × 200	1865	45	4	1000	1060	32.5 × 4	300	154 × 25		550	通用 CJ - 610	③	1967	大厂锡矿
	底卸式	10.3（有效）	18000	1900	1320	8470	18630	17060	—	—	42.5	4	1540	1040	28 × 6	250	160 × 27	2	480	131337	②	1971	
	底卸式	14.2	22000	2570	2150	9822	13032	22100	—	—	43.5	4	2390	1150	37.5 × 4	300	170 × 28	2	810	CS1033	④	1970	金山店铁矿
	底卸式	15	26000	1620	1740	9000	13525	19000	—	—	45	4	2200	850	(26 ~ 32) × 6	275	φ56	3	400	2 备 113	①	1970	梅山铁矿

①鞍山黑色冶金矿山设计研究院；②北京有色冶金设计研究总院；③长沙有色冶金设计研究院；④长沙黑色冶金设计研究院

47.2.2 罐笼

单绳罐笼的基本结构如图 47-3 所示。它由悬挂装置 1、导向装置 2、防坠器 3、顶盖门 4、罐体 5、罐内阻车器 6 和罐门 7 等部分组成。防坠器又称断绳保险器，钢丝绳突然断裂时，防坠器动作使罐笼卡在罐道上，以免发生重大事故。该罐笼一次只装一个车。竖井单绳罐笼系列见表 47-7。多绳双层罐笼和单绳 1 t 标准罐笼结构简图分别见图 47-4 和图 47-5。

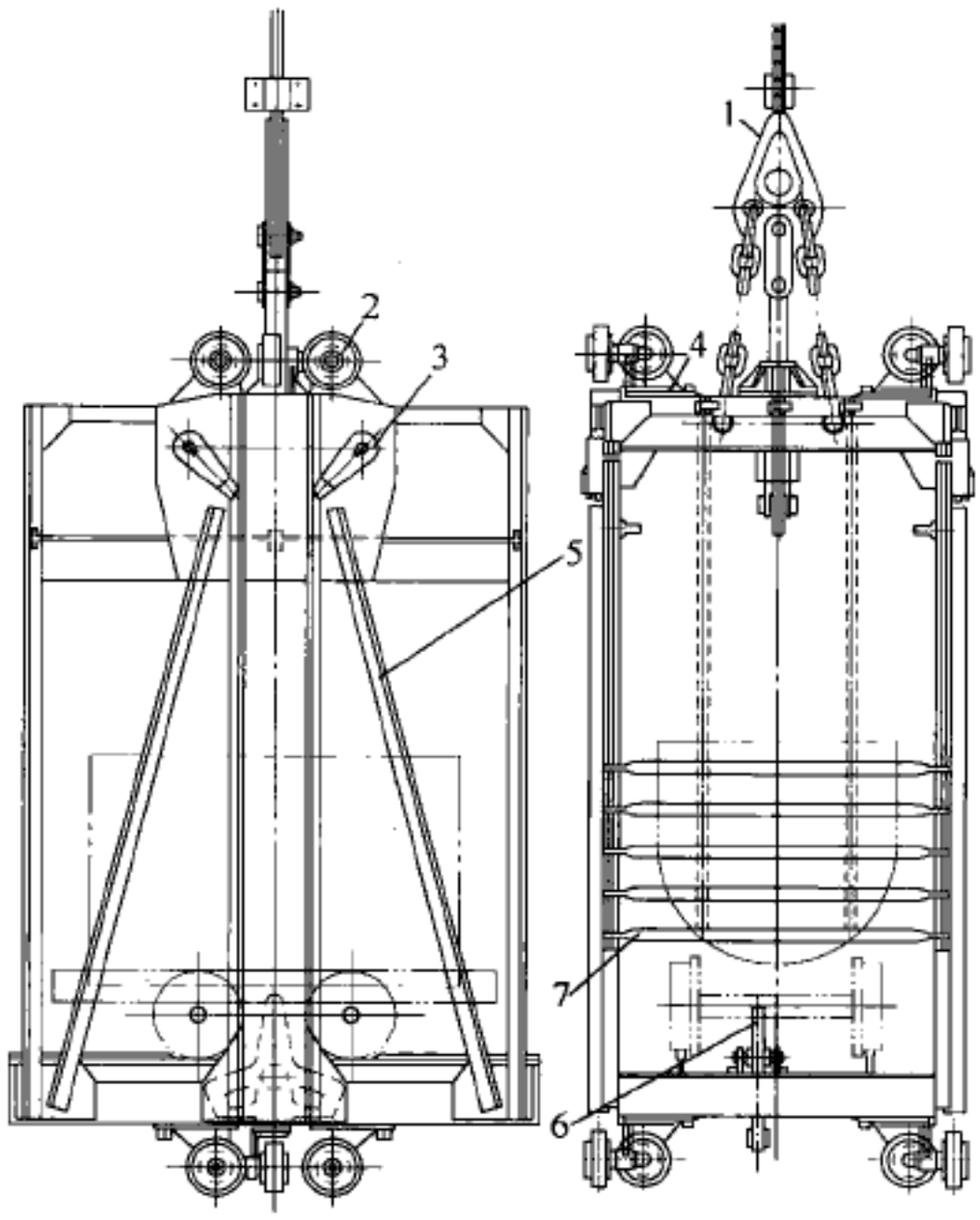


图 47-3 单绳单层罐笼

1—悬挂装置；2—导向装置；3—防坠器；4—顶盖门；5—罐体；6—罐内阻车器；7—罐门

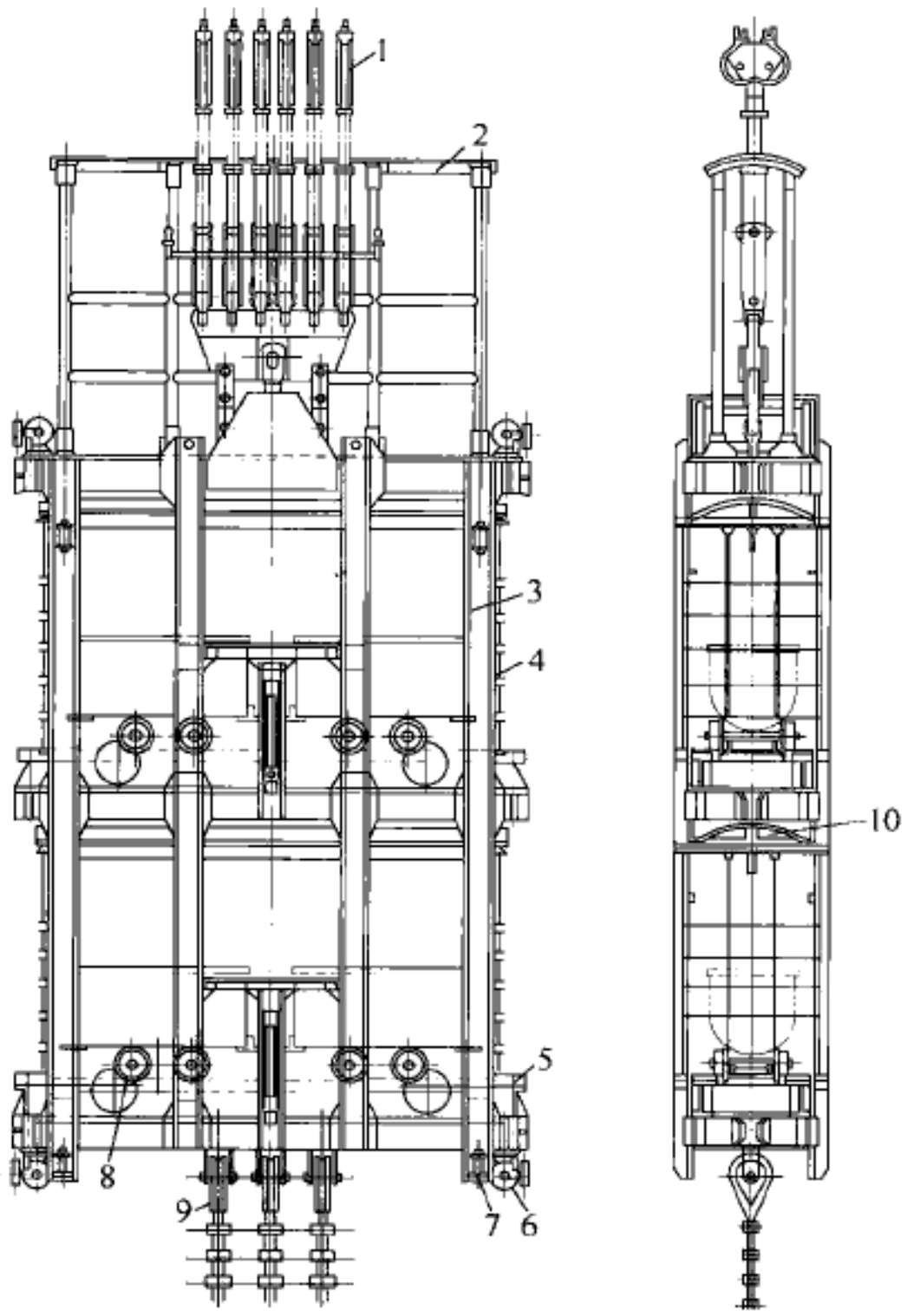


图 47-4 多绳双层罐笼

1—悬挂装置；2—检修保险伞；3—罐体；4—罐门；5—活动底盘；6，7—导向装置（6 表示用于刚性罐道的导向滚轮，7 表示用于钢绳罐道的导向套）；8—罐内阻车器；9—尾绳悬挂装置；10—防水棚

图 47-4 所示为多绳提升双层罐笼，每层都装有两个矿车。其悬挂装置有平衡装置和调绳装置，以使各根钢丝绳受力平衡。此外还有尾绳悬挂装置，尾绳可平衡由容器上下行进时所产生的钢丝绳重量变化（静张力差的变化），以免钢丝绳在摩擦轮上产生滑动。矿山竖井多绳罐笼系列见表 47-8。

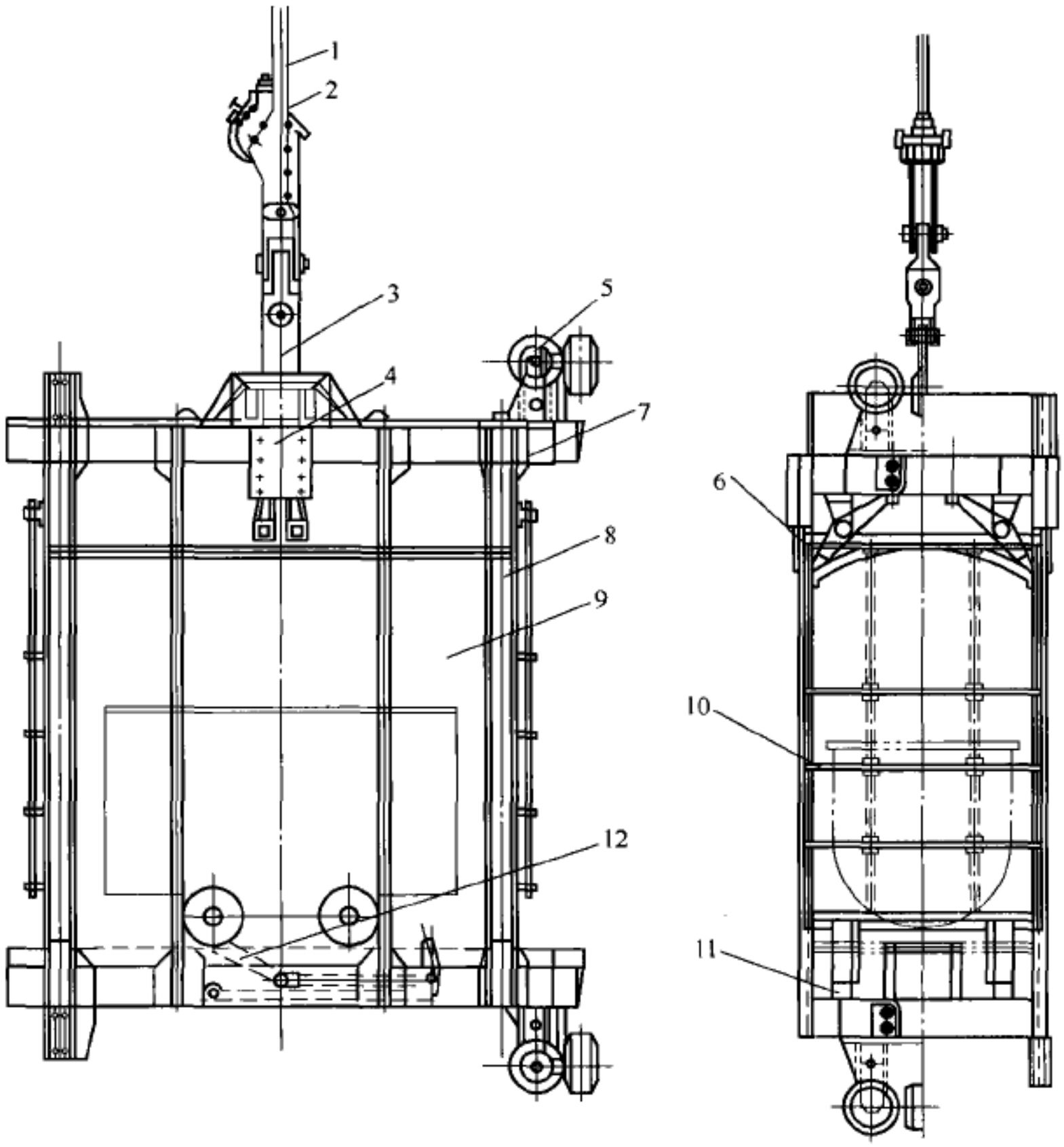


图 47-5 单绳 1 t 标准罐笼结构简图

1—提升钢丝绳;2—双面夹紧楔形绳环;3—主拉杆;4—防坠器;5—橡胶滚轮罐耳(用于刚性组合罐道);6—淋水棚;7—横梁;8—立柱;9—钢板;10—罐门;11—轨道;12—阻车器;13—稳罐罐耳;14—罐盖;15—套管罐耳(用于绳罐道)

表 47-7 竖井单绳罐笼系列

序号	罐笼类型	罐笼代号	断面尺寸/mm×mm	适应矿车类型	最大装载量/t	罐笼质量/t	钢绳终端悬挂质量/t	提乘人数/个	下放大件名称
1	1号单层罐笼	YJGS-1.3-1 YJGG-1.3-1	1300×980	YGC0.5(6)	1.2	1.15	23.05	6	
2	2号单层罐笼	YJGS-1.8-1 YJGG-1.8-1	1800×1150	YGC0.7(6) YGC0.5(6) YFC0.5(6)	2.2	2	41.2	10	ZCZ-17型装岩机
3	2a号单层罐笼	YJGS-1.8a-1 YJGG-1.8a-1	1800×1150	YGC0.7(6) YGC0.5(6) YFC0.5(6)	1.7	1.5	31.38	10	ZCZ-17型装岩机
4	3号单层罐笼	YJGS-2.2-1 YJGG-2.2-1	2200×1350	YGC1.2(6,7) YCC1.2(6) YFC0.7(6,7) YFC0.5(6)	4.2	3.8	78.46	15	ZCZ-20型装岩机
5	3a号单层罐笼	YJGS-2.2a-1 YJGG-2.2a-1	2200×1350	YGC1.2(6,7) YCC1.2(6) YFC0.7(6,7) YFC0.5(6)	3.3	3	61.78	15	ZCZ-20型装岩机
6	4号单层罐笼	YJGS-3.3-1 YJGG-3.3-1	3300×1450		6.7	6	124.55	25	
7	4a号单层罐笼	YJGS-3.3a-1 YJGG-3.3a-1	3300×1450	YCC2(6,7) YGC2(6,7) YFC0.5×2(6)	4.8	4.3	89.24	25	3 t电机车ZYQ-12型装运机
8	5号单层罐笼	YJGG-4-1	4000×1450	YFC0.7×2(6)	5	4.5	93.17	30	3~6 t电机车
9	2号双层罐笼	YJGS-1.8-2 YJGG-1.8-2	1800×1150	YGC0.7×2(6) YGC0.5×2(6) YFC0.5×2(6)	4.4	4	82.38	20	ZCZ-17型装岩机
10	2a号双层罐笼	YJGS-1.8a-2 YJGG-1.8a-2	1800×1150	YGC0.7×2(6) YGC0.5×2(6) YFC0.5×2(6)	3.4	3.1	63.75	20	ZCZ-17型装岩机
11	3a号双层罐笼	YJGS-2.2a-1 YJGG-2.2a-1	2200×1350	YGC1.2(6,7) YCC1.2(6) YFC0.7(6,7) YFC0.5(6)	6.6	6	123.57	30	ZCZ-20型装岩机
12	4a号双层罐笼	YJGS-3.3a-2 YJGG-3.3a-2	3300×1450	YCC2(6,7) YGC2(6,7) YFC0.5(4,6)	5.4	4.9	101	50	3 t电机车ZYQ-12型装运机
13	6号双层罐笼	YJGG-4-2	4000×1800	YFC0.7×2(6,7)	5	5	98	76	ZYQ-14G型装运机

注：1. 木罐道为保留产品，在老产品基础上进行归纳整顿，不作新设计。

2. 罐笼质量系初步估算值。

表 47-8 竖井多绳罐笼系列

罐笼类型	罐笼图号	罐笼代号	适应矿车类型	断面尺寸（长×宽）/mm×mm	载重/t	自重③/t	钢绳终端质量/t	提乘人数/个	提升绳		尾绳		平衡锤规格①	
									直径/mm	根数/根	直径/mm	根数/根	断面尺寸（长×宽）/mm×mm	质量/t
1号单层	YGL1 YGL2	YMGS－1.3－1 YMGG－1.3－1		1300×980	1.2	1.446 1.475	3.45～6	6	15.5～22.5	4	20～25	2	1000×300	1.4
2号单层	YGL3 YGL4 YGL5 YGL6	YMGS－1.8－1－Z_3(6) YMGS－1.8－1－Z_4(6) YMGG－1.8－1－Z_3(6) YMGG－1.8－1－Z_4(6)	YGC05(6) YGC07(6) YGC05(6) YFC05(6)	1800×1150	2.2	2.026 2.026 2.026 2.059	5.7～8.2	10	15.5～26.5	4	22～30	2	1000×300	3.7
3号单层	YGL7 YGL8	YMGS－2.2－1－$Z_5(\frac{6}{7})$ YMGG－2.2－1－$Z_5(\frac{6}{7})$	YGC1.2$(\frac{6}{7})$ YFC0.7$(\frac{6}{7})$ YCC1.2$(\frac{6}{7})$	2200×1350	4.2	2.563 2.9	11～16.5	15	21～26.5	4	32～40	2	1200×400	7.3
4号单层	YGL9 YGL16	YMGS－3.3－1－$Z_5(\frac{6}{7})$ YMGG－3.3－1－$Z_5(\frac{6}{7})$	YGC2$(\frac{6}{7})$ YCC2$(\frac{6}{7})$	3300×1450	6.7	3.822 4.174	16.6～25.5	25	23～25.5	4	37～40.5	2	1500×500	11.2
	YGL10 YGL13	YMGS－3.3－1－Z_6(6) YMGG－3.3－1－Z_6(6)	YFC0.5×2(6)			3.958 4.376								
	YGL11 YGL14	YMGS－3.3－1－Z_7(6) YMGG－3.3－1－Z_7(7)	YGC2(6) YCC2(6)			4.364 4.741								
	YGL12 YGL15	YMGS－3.3－1－Z_7(7) YMGG－3.3－1－Z_7(7)	YGC2(6)			4.394 4.743								
5号单层	YGL18	YMGG－4(1)－1－$Z_6(\frac{6}{7})$	YFC0.7×2$(\frac{6}{7})$	4000×1450	10	6.026	25.8～36	30	25.5～30	4～6	40～46.5	2～3	1700×600	13.2
	YGL43 YGL45	YMGS－4(1)－1－Z_8(6) YMGG－4(1)－1－Z_8(6)	YGC1.2×2(6)			6.304 6.814								
	YGL46	YMGG－4(1)－1－Z_8(7)	YGC1.2×2(7)			6.84								
6号单层	YGL19 YGL21	YMGS－4(2)－1－Z_6 YMGG－4(2)－1－Z_6	YFC0.7×2$(\frac{6}{7})$	4000×1800	10	5.984 6.31	24.3～36.5	38	25.5～30	4～6	41～46.5	2～3	1700×600	13.7
	YGL20 YGL22	YMGS－2.2－2－Z_7 Ⅱ YMGG－2.2－2－Z_7 Ⅱ	YGC2$(\frac{6}{7})$ YCC2$(\frac{6}{7})$			6.537 6.458								

续表47-8

罐笼类型	罐笼图号	罐笼代号	适应矿车类型	断面尺寸（长×宽）/mm×mm	载重/t	自重③/t	钢绳终端质量/t	提乘人数/个	提升绳		尾绳		平衡锤规格①	
									直径/mm	根数/根	直径/mm	根数/根	断面尺寸（长×宽）/mm×mm	质量/t
3号双层	YGL23 YGL24	YMGS-2.2-2-$Z_5\left(\frac{6}{7}\right)$ YMGG-2.2-2-$Z_5\left(\frac{6}{7}\right)$	YCC1.2×2(6) YGC1.2×2$\left(\frac{6}{7}\right)$ YFC0.7×2$\left(\frac{6}{7}\right)$	2200×1350	8.4	4.341 4.87	18.6~26.8	30	23~25.5	4	32~40	2	1200×400	13.1
4号双层	YGL25 YGL29	YMGS-3.3-2-$Z_1\left(\frac{6}{7}\right)$ YMGG-3.3-2-$Z_1\left(\frac{6}{7}\right)$	YGC2×2$\left(\frac{6}{7}\right)$ YCC2×2$\left(\frac{6}{7}\right)$	3300×1450	13.4	7.847 7.732	28.6~36.3	50	25.5~30	4~6	40.5~46.5	2~3	1500×500	20.7
	YGL26 YGL30	YMGS-3.3-2-Z_6(6) YMGG-3.3-2-Z_6(6)	YGC0.5×4(6)			8.095 8.147								
	YGL27 YGL31	YMGS-3.3-2-Z_7(6) YMGG-3.3-2-Z_7(6)	YGC2×2(6) YCC2×2(6)	3300×1450	13.4	8.89 8.947	28.6~36.3	50	25.5~30	4~6	40.5~46.6	2~3	1500×500	20.7
	YGL28 YGL32	YMGS-3.3-2-Z_7(7) YMGG-3.3-2-Z_7(7)	YGC2×2(7)			8.946 7.86								
5号双层	YGL33 YGL36	YMGS-4(1)-2-Z_8(6) YMGG-4(1)-2-Z_8(6)	YGC1.2×4(6)	4000×1450	16	9.775 10.222	37~52.6	60	25.5~35	4~6	43.5~50	2~3	1700×600	25.7
	YGL34 YGL37	YMGS-4(1)-2-$Z_6\left(\frac{6}{7}\right)$ YMGG-4(1)-2-$Z_6\left(\frac{6}{7}\right)$	YFC0.7×4$\left(\frac{6}{7}\right)$			9.227 9.556								
	YGL35	YMGS-4(1)-2-Z_8(7)	YGC1.2×4(6)			9.885								
6号双层②	YGL39 YGL41	YMGS-4(1)-2-Z_6 YMGG-4(1)-2-Z_6	YFC0.7×4$\left(\frac{6}{7}\right)$	4000×1800	11	11 8.962	26.5~32	76	25.5~30	4~6	41~46.5	2~3	1700×600	18.3
	YGL40 YGL42	YMGS-4(2)-2-Z_7Ⅱ YMGG-4(2)-2-Z_7Ⅱ	YGC2×2$\left(\frac{6}{7}\right)$ YCC2×2$\left(\frac{6}{7}\right)$			9.208 9.575								

注：各参数均从施工图中收集。

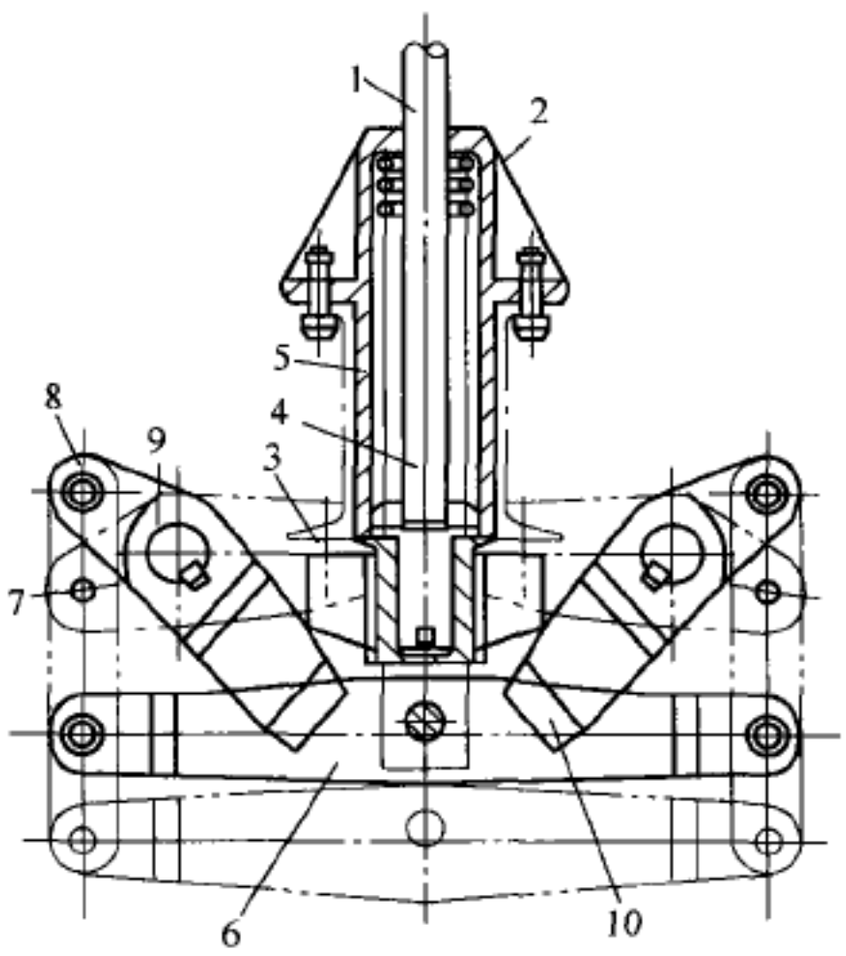
①本规格只供参考；②本罐笼上层不进车；③罐笼自重不包括悬挂装置的质量。

47.2.3 提升容器的辅助装置

在一般情况下,提升容器在井筒中的坠落事故,是由于提升钢丝绳被拉断所造成的。而"断绳"的主要原因之一,是提升容器运行中阻力太大或被卡住。同时应考虑,一旦绳断,提升容器不能成为"自由落体"在井筒中坠落。因而,提升容器(特别是提升人员的罐笼)都安装有导向装置和防坠装置。

47.2.3.1 导向装置

导向装置一般称为罐耳,罐笼借罐耳沿着井筒中的罐道运动。根据罐道的不同导向装置分为刚性罐道(槽钢组合罐道、钢轨罐道等)导向装置和柔性罐道(钢丝绳罐道)导向装置。刚性罐道导向装置采用滚轮罐耳,也可用滑轮罐耳。滚轮可用铸钢或橡皮制成,滑动罐耳一般采用铸钢或型钢焊接。钢丝绳罐道导向装置主要是用滑动导向套,一般每根绳罐道有两个导向套。为更换方便,导向套及其衬套为对开式的两半组成。衬套的材料多用铸铁或尼龙。衬套的内圆直径大于绳罐道直径 2 ~ 5 mm,允许最大磨损厚度 10 mm,长度为绳罐道直径的 5 ~ 6 倍以上。采用钢丝绳罐道时,不仅要设置钢丝绳罐道的滑动导向套,还必须设有刚性罐道的滑动罐耳,以适应井口换车时稳罐的需要或过卷时进入楔形罐道起安全作用。



47.2.3.2 断绳防坠器

安全规程规定:升降人员或升降人员和物料的罐笼,必须装置可靠的短绳防坠器(保险器)。当钢丝绳或连接装置万一发生断裂时,防坠器可使罐笼卡在罐道上,以保证所运人员的安全。

防坠器的结构一般与罐道种类有关,各种罐道均有相应的短绳防坠器。罐笼采用木罐道齿爪式防坠器,其结构如图 47-6 所示。在正常工作时弹簧 2 被压缩,主吊杆 1 通过支承翼板 3、弹簧套筒 4 及螺栓与罐笼的主横梁 5 相连接。当钢丝绳破断或主吊杆断裂时,弹簧 2 松开,传动其下面的横担 6,使连杆 7 下落,杠杆 8 通过键使轴 9 旋转,齿爪 10 转动后抓捕罐道木。

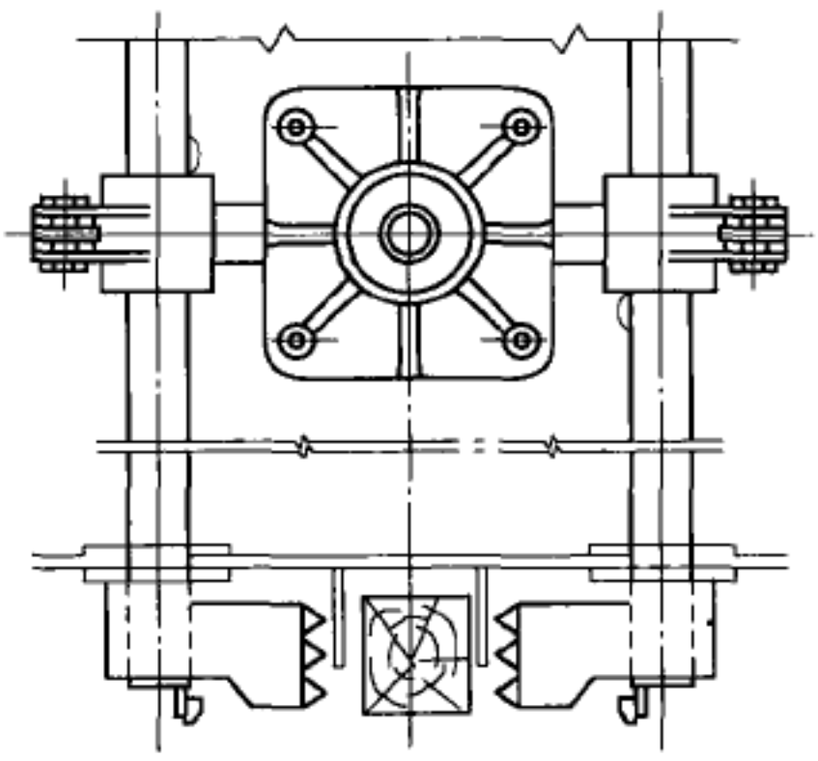


图 47-6 木罐道防坠器

1—主吊杆;2—弹簧;3—支承翼板;4—弹簧套筒;5—主横梁;6—横担;7—连杆;8—杠杆;9—轴;10—齿爪

新系列罐笼采用钢丝绳制动防坠器(GS 型、YS 型)。罐笼可沿任一种罐道运行,而防坠器利用导向套沿着两根制动钢丝绳滑动。制动钢丝绳沿着整个井筒安设,其上端通过连接器与固定在井架上的缓冲器的缓冲钢丝绳相连接,下端用安装在井底水窝的拉紧装置相连接、拉紧并固定。

GS 型防坠器的抓捕器由传动装置和执行机构(抓捕器本体)组成,其结构如图 47-7 所示。在正常运行时,提升钢丝绳通过罐笼顶部的连接装置将主拉杆 5 向上提,这时传动装置的弹簧 7 处于压缩状态。主拉杆 5 的下端通过销轴 4 与平衡板 3 相连,平衡板又通过连杆与杠杆 1 相连,杠杆 1 可以绕支撑座 2 上的轴旋转,当弹簧 7 被压缩时,杠杆 1 的前端处于最低位置(距执行机构的下边 20 mm)。

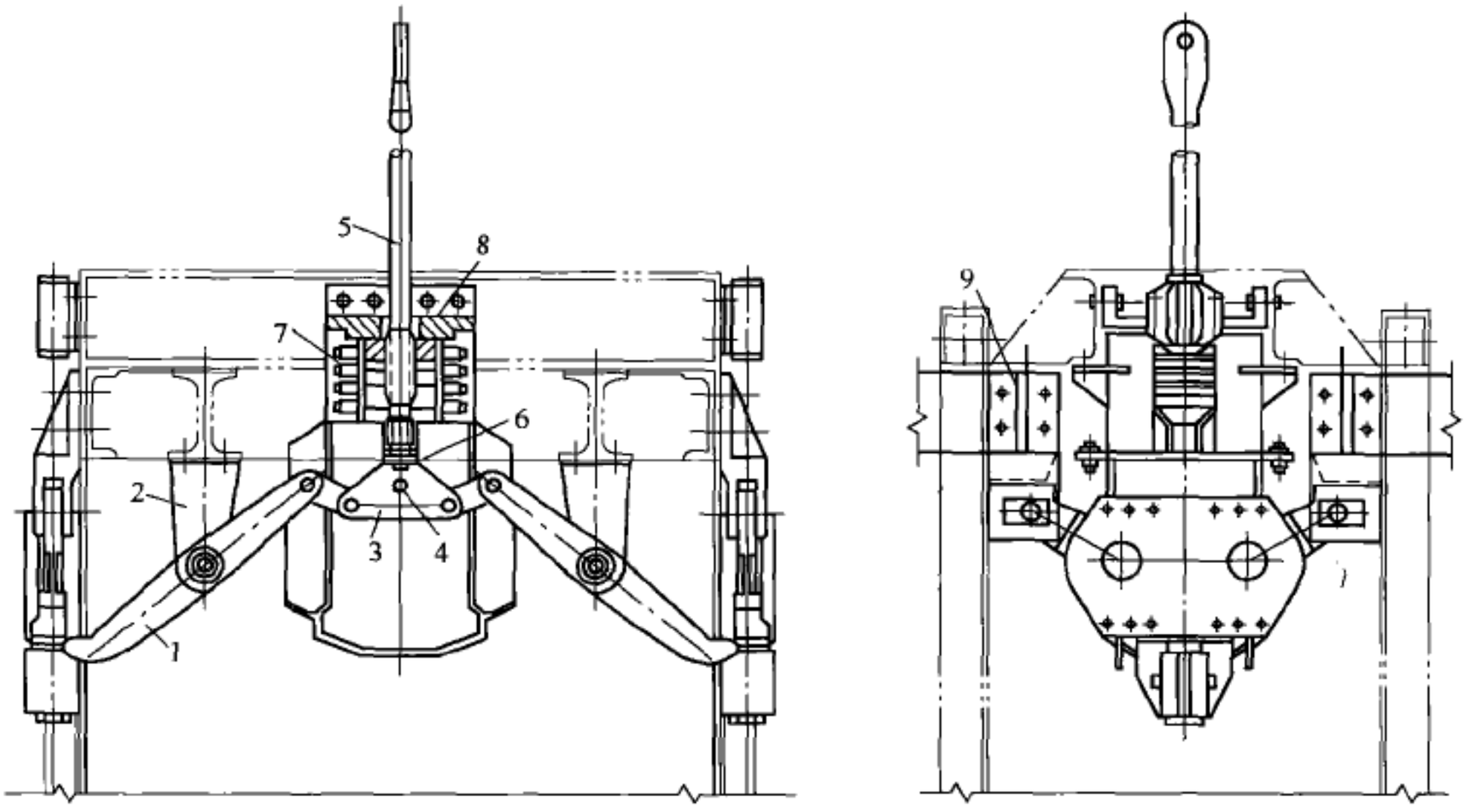


图 47-7 GS 型防坠器结构图

1—杠杆;2—支撑座;3—平衡板;4—销轴;5—主拉杆;6—定位销;7—弹簧;8—盘座;9—支撑架

47.2.4 平衡锤

在单容器提升系统中,一侧钢丝绳悬挂容器和载重,另一侧钢丝绳悬挂平衡锤。平衡锤质量等于提升容器质量加载重的一半。

(1) 罐笼提升:

专用提升人员时,平衡锤质量 = 罐笼质量 + 1/2 乘罐人员的总质量

提升人员及货载(以提升人员为主)时,平衡锤质量 = 罐笼质量 + 乘罐人员的总质量

以提货为主或专用提升货载时,平衡锤质量 = 罐笼质量 + 1/2 有效装载量 + 矿车质量

(2) 箕斗提升:

平衡锤质量 = 箕斗质量 + 1/2 有效装载量,这样组合,在提升重容器与下放空容器时,提升机两侧张力差最小,且负荷都是相等的。平衡锤的结构如图 47-8 所示,单绳用平衡锤规格见表 47-9,多绳用平衡锤规格见表 47-10。

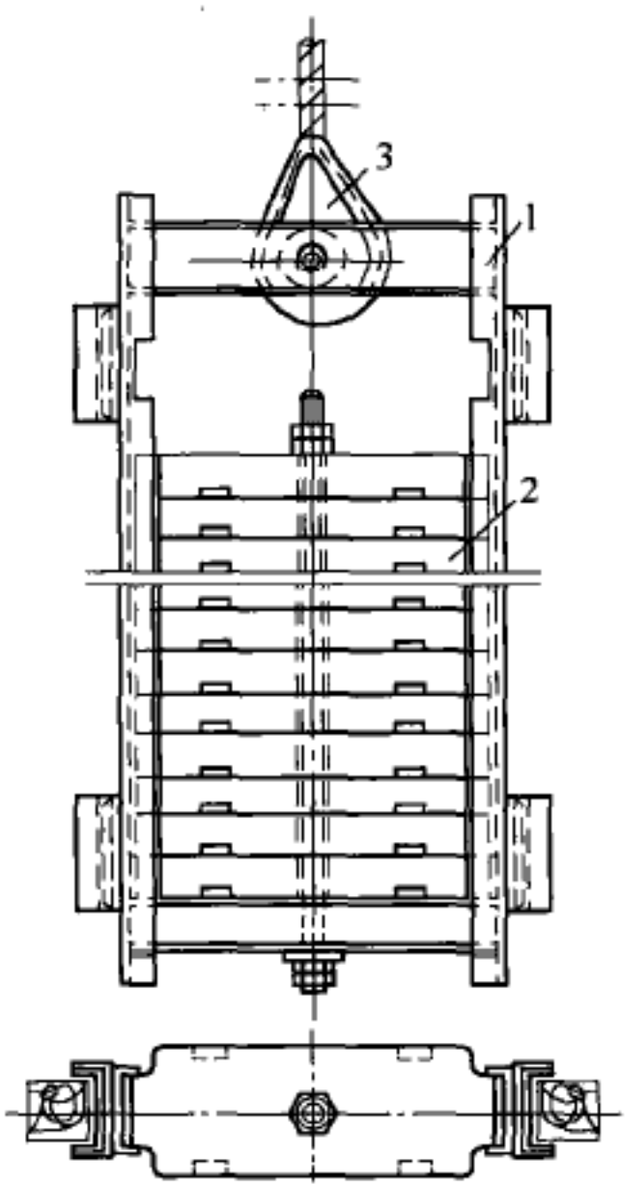


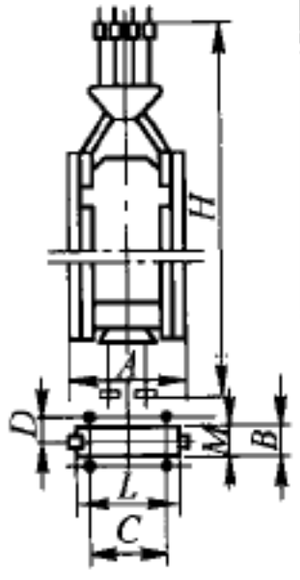
图 47-8 平衡锤

1—框架;2—重块;3—桃形环

表 47-9　单绳用平衡锤规格

序号	名　称	外形尺寸/mm			罐道尺寸/mm		罐道间距/mm	平衡块		平衡锤质量/kg	图号	设计年份	资料来源	使用地点
		长	宽	全高（包括绳夹）	厚	长		规格（长×宽）/mm×mm	数量/块					
1	2.3 t 平衡锤	425	400	3170	38 kg/m 钢轨		560	425×400	16	2298	13757	1981 年 12 月	北京有色冶金设计研究总院	
2	2 号罐笼(旧)平衡锤	1100	150	4405	(木)120	120	1030	940×150	20	2225	06137	1974 年	南昌有色冶金设计研究院	
3	3.3 t 平衡锤	1200	600	4450	组合槽钢 160		1000	865×600	21	3333	CJ 792	1978 年 6 月	长沙有色冶金设计研究院	湖南柿竹园有色金属矿
4	6.8 t 平衡锤	1490	500	4210	(木)180	200	1320	1140×500	31	6790	CJ 997	1982 年	长沙有色冶金设计研究院	湖北鸡笼山金铜矿
5	7.5 t 平衡锤	1800	320	4490	单侧钢轨 38 kg/m		1100	1740×320	35	7556	矿 92	1978 年 4 月	马鞍山钢铁设计研究院	江苏韦岗铁矿
6	9 t 罐笼平衡锤	1329	310	6415	38 kg/m 钢轨		800	1110×320	62	9002	TK 626	1983 年	昆明有色冶金设计研究院	贵州水城观音山铁矿
7	2 m^3 箕斗平衡锤	1476	300	4750	钢绳罐道 ϕ35.5		1316	1040×400	20	6253	矿 116	1984 年	马鞍山钢铁设计研究院	南京九华山铜矿
8	2 m^3 箕斗平衡锤	1224	221	5230	钢绳罐道 ϕ32		1140	970×220	32	5570	机 1S 16	1979 年 10 月	沈阳有色冶金设计研究院	内蒙古梧桐花铅锌矿
9	4 号罐笼(旧)平衡锤	1200	200	5340	(木)150	120	1060	975×200	24	3384	011－0130	1966 年 5 月	兰州有色冶金设计研究院	
10	5 号罐笼(旧)平衡锤	1020	400	7180	150	120	860	730×400	49	8079	档 01134	1966 年 6 月	兰州有色冶金设计研究院	甘肃白银小铁山矿
11	2.5 t 罐笼平衡锤	640	350	3980	钢绳罐道 ϕ28		720	530×350	35	2511	2 备 93	1967 年 9 月	鞍山黑色冶金矿山设计研究院	河北承德大庙铁矿
12	4000×1476 双层罐笼用平衡锤	980	560	8630	38 kg/m 钢轨		单侧罐道	870×560	18	6170	13308	1966 年 5 月	北京有色冶金设计研究总院	云南东川铜矿

表 47-10 金属矿用多绳平衡锤规格

罐笼外形图	名称	外形尺寸/mm			刚性罐道		钢绳罐道				平衡锤块		质量/kg	图号	适用容器		资料来源	设计年份	使用地点
		长	宽	高	罐道尺寸 $m \times n$ /mm × mm	间距 L/mm	直径/mm	根数	间距/mm		数量	长×宽×高 /mm × mm × mm			图号	名称			
		A	B	H					C	D									
	5号罐笼平衡锤	1000	300	8525～8025	150×120	860	31	2	730		24	785×300×110	6130	13002	5号罐笼	13001 3440151-25-6	②	1962年10月	红透山铜矿
	9.25 t罐笼平衡锤	1000	400	9495	180×150	880	33.5	2	800	155	62	800×300×80	9250	2备105	1.2 m^3 双层单车罐笼	2备85	①	1970年9月	
	12 t平衡锤	1950	770	8605	–	–	40.5	–	–	–	34	320×300×80	12110	2备134	0.7 m^3 双层双车罐笼	2备133	①	1971年	
	13 t平衡锤	1200	530	9570	–	–	35.5	–	–	–	53	870×400×125	13150	13909			②	1971年8月	
	16.5 t平衡锤	1500	400	10280	180	1380	43.5	2	1150	185	68	1300×300×80	16500	2备104	1.2 m^3 双层双车罐笼	2备89	①	1970年9月	
	17 t平衡锤	1802	510	11602	–	–	42.5	2	1700	250	31	1430×245×105	17031	CS1088	双层罐笼	CS1087	④	1971年5月	金山店铁矿
	4000×1800 双层罐笼平衡锤	1830	428	12900	–	–	42.5	2	1620	–	47	1550×310×100	20069	13905	4000 mm×1800 mm 双层罐笼	13906	②	1972年2月	
	20.5 t平衡锤	2000	530	11430	220	1778	–	–	1660	255	39	1630×260×95	20613	2备123			①	1972年4月	
	23 t平衡锤	2290	660	框架6600	220	1954	35	2	2200	250	42	1850×500×90	23000	2备130	16 t箕斗	2备131	①	1971年4月	
	24 t平衡锤	1300	660	11698～12658	220	–	45	2	1280	–	140	590×500×50	24129	通用 CJ-611	16 t箕斗	通用CJ-610	③	1967年	大厂锡矿
	26 t平衡锤	1845	485	14000	–	–	42.5	2	1635	–	62	1560×340×100	26100	131389	16 t箕斗	131387	②	1971年6月	
	29 t平衡锤	2180	557	框架8470	220	1950	45	2	2200	250	53	1820×500×100 1820×246×100	29067	2备92			①	–	
	35 t平衡锤	2300	665	框架9470	250×230	1950	45	2	2700	250	68	1820×500×100 1820×246×100	35000	2备90	26 t箕斗	2备113	①	1966年	梅山铁矿
	37 t平衡锤	2290	560	14535	–	–	43.5	2	2200	250	68	1820×500×100 18250×500×105	36900	CS103	22 t箕斗	CS1033	④	1971年4月	金山店铁矿

①鞍山黑色冶金矿山设计研究院;②北京有色冶金设计研究总院;③长沙有色冶金设计研究院;④长沙黑色冶金设计研究院。

47.3 提升容器的选择计算

47.3.1 小时提升量的确定

根据年提升量先确定小时提升量,即:

$$A_s = \frac{cA}{t_r t_s} \tag{47-1}$$

式中 A_s——小时提升量,t/h;

c——提升不均衡系数,箕斗提升取 $c=1.15$,罐笼提升取 $c=1.2$;

A——年提升量,t/a;

t_r——年工作日数,d/a;

t_s——日工作小时数,箕斗提升:提一种矿石时取 19.5 h,提两种矿石时取 18 h;罐笼提升:作主提升时取 18 h;兼作主副提升时取 16.5 h;混合提升:有保护隔离措施时按以上数据选取,无保护隔离措施时按以上数据减少 1.5 h 考虑。

47.3.2 主提升时箕斗或矿车的选择

双容器提升时,一次提升量为:

$$Q' = \frac{A_s}{3600}(K_1\sqrt{h} + u + \theta) \tag{47-2}$$

单容器提升时,一次提升量为:

$$Q' = \frac{A_s}{1800}(K_1\sqrt{h} + u + \theta) \tag{47-3}$$

式中 K_1——系数,$K_1=3.7\sim2.7$,当 $h<200$ m 时取上限,$h>600$ m 时取下限;

h——最大提升高度,m;

u——箕斗提升时,在卸载曲轨上减速与爬行的附加时间,取 $u=10$ s;

θ——停歇时间,箕斗提升时,停歇时间取值见表 47-11,罐笼提升时,停歇时间见表 47-12。

容器容积的计算值用下式计算:

$$V' = \frac{Q'}{\gamma C_m} \tag{47-4}$$

式中 V'——容器的计算容积,m^3;

Q'——容器一次提升量,t;

γ——矿石松散密度,t/m^3;

C_m——装满系数,取 $C_m=0.85\sim0.9$。

表 47-11 箕斗提升停歇时间

箕斗容积/m^3	<3.1	<3.1	3.1~5	≤8	≤9	11	14
漏斗类型	计量	不计量	计量	计量	计量	计量	计量
停歇时间 θ/s	8	18	10	14	20	22	25

表 47-12 罐笼进、出车停歇时间

罐笼		推车方式				
层数/层	每层装车数/辆	人工推车			推车机	
		矿车容积/m^3				
		≤0.75	≤0.75	≤0.75	1.2~1.6	2~2.5
		停歇时间/s				
		单面	双面	双面	双面	双面
1	1	30	15	15	18	20
2	1	65	35	35	40	45
2(同时进车)	2	—	20	20	25	—

根据 V' 值选择提升容积的标准值 V(箕斗选择见表 47-4 ~ 表 47-6;罐笼提升以矿车的容积计算,矿车选择见表 47-13)。然后再计算出一次有效提升量 Q,即:

$$Q = \gamma C_m V \tag{47-5}$$

由此可计算出一次循环提升时间 t',即:

$$t' = 3600Q/A_s \tag{47-6}$$

47.3.3 罐笼规格选择

当罐笼作为主井提升容器时,应根据提升矿车的容积来选择其规格(见表 47-7 或表 47-8)。一般选用单层罐笼。只有当产量较大时,才考虑选用双层罐笼。

当罐笼作为副井提升容器时,根据矿车容积选定罐笼规格后,还应考虑所运送大件的外形尺寸与质量,并必须保证最大班的人员升降在 45 min 内(特殊情况可按 60 min 考虑)完成。升降人员的停歇时间为:对于双面车场,单层罐笼取 $(n+10)$ s,双层罐笼取 $(n+25)$ s,双层罐同时进车取 $(n+15)$ s。其中 n 为一次乘罐人数。当单面车场无人行绕道时,停歇时间应在上述基础上增加 50%。

罐笼做副提升或兼做主副提升容器时,其罐笼提升平衡表计算,除按上述方法计算提升人员的停歇时间外,还应估算:

(1) 材料车进、出罐笼的停歇时间:单面车场 60 s,双面车场 40 s;

(2) 长材料直接装入罐笼或从罐笼卸出的停歇时间:包括长木材、钢轨和管材等,装卸罐时间各为 25 ~ 30 min;

(3) 装、卸爆破材料的停歇时间各为 1 min;

(4) 装卸设备的停歇时间:如放于平板车上,进、出罐分别为 1 ~ 2 s;不能放在平板车上,直接进入罐笼的,进、出罐分别为 5 ~ 10 s,悬吊于罐笼内或吊于罐笼底部时,装入、卸出时间分别为 30 ~ 40 s。

47.4 钢丝绳的选择计算

提升钢丝绳在使用过程中,强度下降的主要原因是磨损、锈蚀和疲劳断丝,但由于竖井提升的具体条件不同,其主要影响因素也不同,因此应按不同的使用条件选择钢丝绳。在钢丝绳易产生疲劳断丝的条件下,应选用线接触、同向捻、丝数多而直径稍细的圆股或异型股钢丝绳;在磨损严重的条件下,选用外粗式线接触圆股或异型股钢丝绳,以及面接触钢丝绳;在锈蚀严重的条件下,选用结构紧密的镀锌钢丝绳;矿井较深时,采用不旋转钢丝绳或密封型钢丝绳。

表 47-13 金属矿用矿车规格及主要参数表

形式	型号	车厢容积/m^3	最大装载量/kg	轨距/mm	外形尺寸/mm			轴距/mm④	车轮直径/mm	卸载倾角/(°)	车厢长度/mm③	挂钩			碰头缓冲方式③	轴架缓冲方式③	滚动轴承型号③	质量/kg	标准或设计单位
					长	宽	高					形式③	牵引高度/mm	牵引力/kN					
固定车厢式	YGC0.5-6	0.5	1250	600	1200	850	1000	400	300		910	单环	320	59	橡胶	刚性	7512	450	GB2885.1—81
	YGC0.7-6	0.7	1750	600	1500	850	1050	500	300		1210	单环 万能链	320	59	橡胶	刚性	7512	500	GB2885.1—81
	YGC1.2-6	1.2	3000	600	1900	1050	1200	600	300		1500	万能链	320	59	橡胶	橡胶	7512	720	GB2885.1—81
	YGC1.2-7			762								三环链						730	
	YGC2-6	2	5000	600	3000	1200	1200	1000	400		2650	万能链	320	59	弹簧	橡胶	7516	1330	GB2885.1—81
	YGC2-7			762														1350	
	YGC4-7	4	10000	762	3700	1330	1550	1300	450		3300	万能链	320	59	弹簧	橡胶	7519	2620	GB2885.1—81
	YGC4-9			900														2900	
	YGC10-7	10	25000	762	7200	1500	1550	4500(850)	450		6780	万能链	430	78	弹簧橡胶	弹簧橡胶	7519	7000	GB2885.1—81
	YGC10-9			900														7080	
翻转车厢式	YFC0.5-6	0.5	1250	600	1500	850	1050	500	300	40	1110	单三环	320	59	橡胶	刚性	7512	590	GB2885.2—81
	YFC0.7-6	0.7	1750	600	1650	980	1200	600	300	40	1160	单环 三环	320	59	橡胶	橡胶	7512	710	GB2885.2—81
	YFC0.7-7			762														720	
单侧曲轨侧卸式	YCC0.7-6	0.7	1750	600	1650	980	1050	600	300	40	1300	单环	320	59	橡胶	橡胶	7512	750	GB2885.3—81
	YCC1.2-6	1.2	3000	600	1900	1050	1200	600	300	40	1600	单环	320	59	橡胶	橡胶	7512	1000	GB2885.3—81
	YCC2-6	2	5000	600	3000	1250	1300	1000	400	42	2500	单环	320	59	弹簧	橡胶	7516	1830	GB2885.3—81
	YCC2-7			762														1880	
	YCC4-7	4	10000	762	3900	1400	1650	1300	450	42	3200	单环	430	59	弹簧	橡胶	7519	3230	GB2885.3—81
	YCC4-9			900														3300	
底卸式	YDC4-7	4	10000	762	3900	1600	1600	1300	450	50	3415	单环	600	59	弹簧	橡胶	7519	4320	GB2885.4—81
	YDC6-7	6	15000	762	5400	1750	1650	2500(800)	400	50	4545	单环	730	59	弹簧	弹簧	7516	6320	GB2885.4—81
	YDC6-9	6		900														6380	GB2885.4—81
底侧卸式	DC-2-6	2		600	3240	1200	1310	1000	400	50		单环	430					2320	①
	4 m^3	4		762	3500	1450	1700	1300	450	50		单环	450					3540	
	6 m^3	6	15000	900	3833	1900	1800	1300	450	50		单环	440	59	橡胶	橡胶		5745	②

①北京有色冶金设计研究总院设计;②长沙有色冶金设计研究院设计;③标准中未限定数据;④括号内尺寸为转向架自身轴距。

47.4.1 安全系数

提升钢丝绳安全系数的计算方法各国有所不同。中国竖井提升钢丝绳的安全系数定义为:钢丝绳内所有钢丝破断力总和与钢丝绳的最大静拉力(含绳端载荷及悬垂钢丝绳的自重力)之比。中国《金属和非金属地下矿山安全规程》规定,单绳提升的安全系数为:提升人员的不应小于9;专提物料的不应小于6.5;同时提人和物料时,提物料不应小于7.5,提人不应小于9。多绳摩擦式提升设备中,提升钢丝绳安全系数,提升人员与物料的不得低于8,专用提物料的不应低于7。

47.4.2 单绳提升的选择计算

单绳提升钢丝绳每米质量可按式47-7计算:

$$p' = \frac{Q + Q_r}{11\dfrac{\sigma_b}{m_s} - h_0} \tag{47-7}$$

式中 σ_b——钢丝公称抗拉强度,MPa。

按公式47-7计算出p'值,再从钢丝绳规格表中选择与p'值相近的标准钢丝绳,查出其直径d、每米质量p及所有钢丝绳破断力之和Q_d,再验算安全系数是否满足要求。

实际安全系数m_s'为:

$$m_s' = \frac{Q_d}{(Q + Q_r + ph_0)g} \geqslant m_s \tag{47-8}$$

式中 Q——有效载重,kg;

Q_r——容器自重(罐笼提升包括罐笼和矿车总质量,箕斗提升为箕斗质量),kg;

h_0——钢丝绳最大悬垂长度(自天轮切点算起,至井下容器底部),m;

Q_d——绳内所有钢丝破断力之和,N;

g——重力加速度,m/s^2;

p——标准钢丝绳每米长度的质量,kg/m。

47.4.3 多绳提升的选择计算

多绳提升钢绳首绳根数多为偶数,一般为2根、4根、6根首绳,其选择计算方法与单绳基本相同,只是用几根钢丝绳代替一根钢丝绳,其计算公式为:

$$p' = \frac{Q + Q_r}{n\left(11\dfrac{\sigma_b}{m_s} - h_0\right)} \tag{47-9}$$

$$m_s' = \frac{nQ_d}{(Q + Q_r + nph_0)g} \geqslant m_s \tag{47-10}$$

用等重尾绳时,尾绳的单位长度质量为:

$$p_w' = \frac{n}{n_w}p \tag{47-11}$$

式中 n, n_w——分别为首绳与尾绳的根数,一般尾绳根数为首绳根数之半;

p'——首绳每米长度质量,kg/m;

p'_w——尾绳每米长度质量，kg/m。

47.5　提升机选择

47.5.1　缠绕式提升机主要尺寸的确定

缠绕式提升机的主要尺寸是卷筒的直径 D 及宽度 b。在一般情况下，卷筒直径 D 与钢丝绳直径 d 及钢丝直径 δ 的关系应为：地面竖井提升设备：$D \geqslant 80d$，$D \geqslant 1200\delta$；井下竖井提升设备：$D \geqslant 60d$，$D \geqslant 900\delta$。

卷筒宽度可用式 47-12 ~ 式 47-14 计算。

单层缠绕时：

$$b = \left(\frac{h + L_s}{\pi D} + n_m\right)(d + \varepsilon) \tag{47-12}$$

多层缠绕时：

$$b = \frac{h + L_s + \pi D(n_m + 4)}{n' \pi D_p}(d + \varepsilon) \tag{47-13}$$

单卷筒作双端提升时：

$$b = \left(\frac{h + 2L_s}{\pi D} + 2n_m + n_j\right)(d + \varepsilon) \tag{47-14}$$

式中　h——提升高度，m；

L_s——试验绳长，一般取 20 ~ 30 m；

D——卷筒直径，m；

n_m——留在卷筒上的钢绳摩擦圈数，取 $n_m = 3$；

d——钢绳直径，mm；

ε——钢绳两圈之间的间隙，取 2 ~ 3 mm；

D_p——多层缠绕时，卷筒的平均直径，m，$D_p = D + (n' - 1)d$；

n'——缠绕层数；

4——每月移动 0.25 圈绳长所需的备用圈数；

n_j——两提升绳之间的间隔圈数，取 2。

钢绳在卷筒上缠绕的层数，在竖井中升降人员或升降人员及物料的，应缠绕单层；专用于升降物料的准许缠绕 2 层；盲井中专为升降物料的，准许缠绕 3 层。

根据计算出的 D 与 b 值，选择相应的标准提升机，并验算所选提升机的最大静张力与最大静张力差是否满足要求。

最大静拉力为：

$$T_{jmax} = (Q + Q_r + ph_0)g \tag{47-15}$$

最大静拉力差为：

$$\Delta T_j = (Q + ph)g \quad \text{（双容器提升）} \tag{47-16}$$

$$\Delta T_j = (Q + Q_r + ph - Q_c)g \quad \text{（单容器提升）} \tag{47-17}$$

式中　Q——有效载重，kg；

Q_r——容器自重（罐笼提升时包括矿车重），kg；

Q_c——平衡锤重，kg；

其余符号意义同前。

47.5.2 摩擦式提升机主要尺寸的确定

多绳摩擦式提升机的主要尺寸是摩擦轮直径 D。在一般情况下，摩擦轮直径 D 与钢丝绳直径 d 之比为：无导向轮时，$D \geqslant 80d$；有导向轮时，$D \geqslant 100d$；落地式提升机，$D \geqslant 100d$。

根据计算出的 D 值，选择相应的标准提升机，并验算提升机的最大静张力与最大静张力差是否满足要求。

此外，还要验算以下参数。

47.5.2.1 摩擦衬垫允许比压

摩擦衬垫允许比压为：

$$q = \frac{Q + 2Q_r + nph_0 + n_w p_w h_0}{10nDd} \leqslant [q] \tag{47-18}$$

式中 q——摩擦衬垫比压，MPa；

Q——有效载重，kg；

Q_r——容器自重（罐笼提升时包括矿车重），kg；

nph_0——首绳重，kg；

$n_w p_w h_0$——尾绳重，kg；

$[q]$——许用衬垫比压，由制造厂家给出，一般为 0.2 MPa；

D——摩擦轮直径，cm；

d——钢丝绳直径，cm。

47.5.2.2 防滑系数

（1）提升货载时，防滑条件允许加速度（按等重尾绳系统计算）为：

$$a_1 \leqslant \frac{\left(T_{jx} - \frac{W}{2}\right)(e^{\mu\alpha} - 1) - \sigma_{dmin}(Qg + W)}{m_x(e^{\mu\alpha} - 1) + \sigma_{dmin}(m_s + m_x)} \tag{47-19}$$

式中 a_1——提升货载时，防滑条件允许加速度，m/s^2；

T_{jx}——下放（空载）绳的静张力，N，$T_{jx} = (Q_r + nph'_0)g$；

h'_0——钢丝绳最大悬垂长度，m；

n——主（首）绳数；

W——矿井阻力，N，$W = 0.005 \times 2nph'_0 g + 0.02(T_{js} + T_{jx} - 2nph'_0 g)$；

T_{js}——上升（重载）绳的静张力，N，$T_{js} = (Q + Q_r + nph'_0)g$；

m_s——上升（重载）绳运动质量，kg，$m_s = \frac{T_{js}}{g}$；

m_x——下放（空载）绳运动质量，kg，$m_x = \frac{T_{jx}}{g} + m_{idl}$；

m_{idl}——全部的导向轮变位质量，kg，它加在 m_s 还是 m_x 中，应视其是否使 a_1 最小而定；

σ_{dmin}——动防滑安全系数，一般可取 $\sigma_{dmin} = 1.25$；

e——自然对数底，e = 2.718；

μ——钢丝绳与衬垫的摩擦系数，一般取 $\mu=0.2$ 或 0.25（根据衬垫材料而定）；

α——钢丝绳在主导轮上的包围角，rad。

（2）提升货载时，防滑条件允许的减速度为：

$$a_3 \leqslant \frac{\left(T_{js}+\frac{W}{2}\right)(e^{\mu\alpha}-1)+\sigma_{d\,min}(Qg+W)}{m'_s(e^{\mu\alpha}-1)+\sigma_{d\,min}(m'_s+m'_x)} \tag{47-20}$$

式中 a_3——提升货载时，防滑条件允许的减速度，m/s^2；

m'_s——上升（重载）绳运动质量，kg，$m'_s=\frac{T_{js}}{g}+m_{idl}$；

m'_x——下放（空载）绳运动质量，kg，$m'_x=\frac{1}{8}T_{jx}$。

（3）下放货载时，防滑条件允许的减速度为：

$$a'_3 \leqslant \frac{\left(T_{js}+\frac{W}{2}\right)(e^{\mu\alpha}-1)-\sigma_{d\,min}(Qg-W)}{m''_s(e^{\mu\alpha}-1)+\sigma_{d\,min}(m''_s+m''_x)} \tag{47-21}$$

式中 a'_3——下放货载时，防滑条件允许的减速度，m/s^2；

m''_s——上升（空载）绳运动质量，kg，$m''_s=\frac{T'_{js}}{g}+m_{idl}$；

m''_x——下放（重载）绳运动质量，kg，$m''_x=\frac{1}{g}T'_{jx}$；

T'_{js}——上升（空载）绳的静张力，N，$T'_{js}=(Q_r+nph'_0)g$；

T'_{jx}——下放（重载）绳的静张力，N，$T'_{jx}=(Q+Q_r+nph'_0)g$。

47.5.2.3 防滑条件验算

（1）静防滑验算：

$$\sigma_j=\frac{T_{jx}(e^{\mu\alpha}-1)}{T_{js}-T_{jx}}\geqslant 1.75 \tag{47-22}$$

（2）动防滑验算。因为所取的加、减速度不大于防滑条件允许的加、减速度，故不需进行动防滑验算。

（3）安全制动验算。

提升货载时防滑极限减速度 a_{3j} 为：

$$a_{3j}=\frac{\left(T_{js}+\frac{W}{2}\right)(e^{\mu\alpha}-1)+(Qg+W)}{m'_s(e^{\mu\alpha}-1)+(m'_s+m'_x)}<5 \tag{47-23}$$

下放货载时防滑极限减速度 a'_{3j} 为：

$$a'_{3j}=\frac{\left(T'_{js}+\frac{W}{2}\right)(e^{\mu\alpha}-1)-(Qg-W)}{m''_s(e^{\mu\alpha}-1)+(m''_s+m''_x)}>1.5 \tag{47-24}$$

47.6 运动学和动力学计算

47.6.1 提升速度与加、减速度的确定

提升速度与加、减速度对于单绳提升和多绳提升要求大体相同。

47.6.1.1 提升速度的确定

提升速度按下式计算：

$$v = (0.3 \sim 0.5)\sqrt{h'} \tag{47-25}$$

式中 v——提升速度，m/s；

h'——加权平均提升高度，m，$h' = \dfrac{h_1Q_1 + h_2Q_2 + \cdots + h_nQ_n}{Q_1 + Q_2 + \cdots + Q_n}$；

h_1，Q_1——分别为第一阶段的提升高度和阶段矿量；

h_2，Q_2——分别为第二阶段的提升高度和阶段矿量；

0.3 ~ 0.5——系数，当提升高度 $h < 200$ m 时，取下限，$h > 600$ m 时，可取上限。

其他符号类推。

按式 47-25 计算出的 v 值，还必须符合矿山安全规程有关规定：

（1）竖井采用罐笼升降人员时，最大速度不得超过 $0.5\sqrt{h}$，且不得大于 12 m/s；

（2）竖井升降物料时，最大速度不得超过 $0.6\sqrt{h}$；

（3）采用箕斗提升时，空箕斗离开卸载曲轨的速度一般为 1.5 m/s；重箕斗进入卸载曲轨五阶段速度图时的速度一般为 1 m/s，六阶段速度图人工操作时速度为 0.3 ~ 0.5 m/s，箕斗卸载爬行速度一般取 0.3 ~ 0.5 m/s，翻转式箕斗爬行距离取 4 ~ 6 m，底卸式箕斗取 2 ~ 3 m。

47.6.1.2 提升加、减速度的确定

竖井采用罐笼升降人员时的加、减速度，不得超过 0.75 m/s^2。罐笼升降物料时的加、减速度一般不大于 1.0 m/s^2。对于多绳提升的加、减速度，需根据防滑计算确定，一般减速度不大于 0.75 m/s^2，加速度一般取 0.7 ~ 0.85 m/s^2。

加、减速时间的确定，当手工操作时，不得少于 5 s；自动化操作时，不得少于 3 s。

空箕斗在曲轨上的加速度不大于 0.3 m/s^2，空箕斗离开曲轨时加速度不大于 1 m/s^2，一般取 0.5 ~ 0.8 m/s^2；重箕斗进入曲轨前减速度不大于 1 m/s^2，一般取 0.5 ~ 0.8 m/s^2；中箕斗进入曲轨后减速度不大于 0.3 m/s^2。

多绳提升的加、减速度还须符合前述防滑校核条件计算。

47.6.2 竖井单绳缠绕式提升运动学和动力学参数计算

47.6.2.1 双罐笼提升

A 双罐笼提升速度图

罐笼提升一般采用三阶段速度图，也可采用非对称的五阶段速度图（带爬行阶段）。下面以三阶段速度图（见图 47-9）为例进行计算（见表 47-14）。

B 双罐笼提升力图计算

（1）提升设备运转部分的变位质量总和（变位到卷筒圆周上）为：

$$\sum m = Q + 2Q_r + 2pL_p + qL_q + m_{ij} + m_{ic} + m_{il} + 2m_{it} + m_{id} \tag{47-26}$$

式中 $\sum m$——提升设备运转部分的变位质量总和，kg；

Q——一次提升量，kg；

Q_r——罐笼自重（包括连接装置）及其中所装矿车的自重，kg；

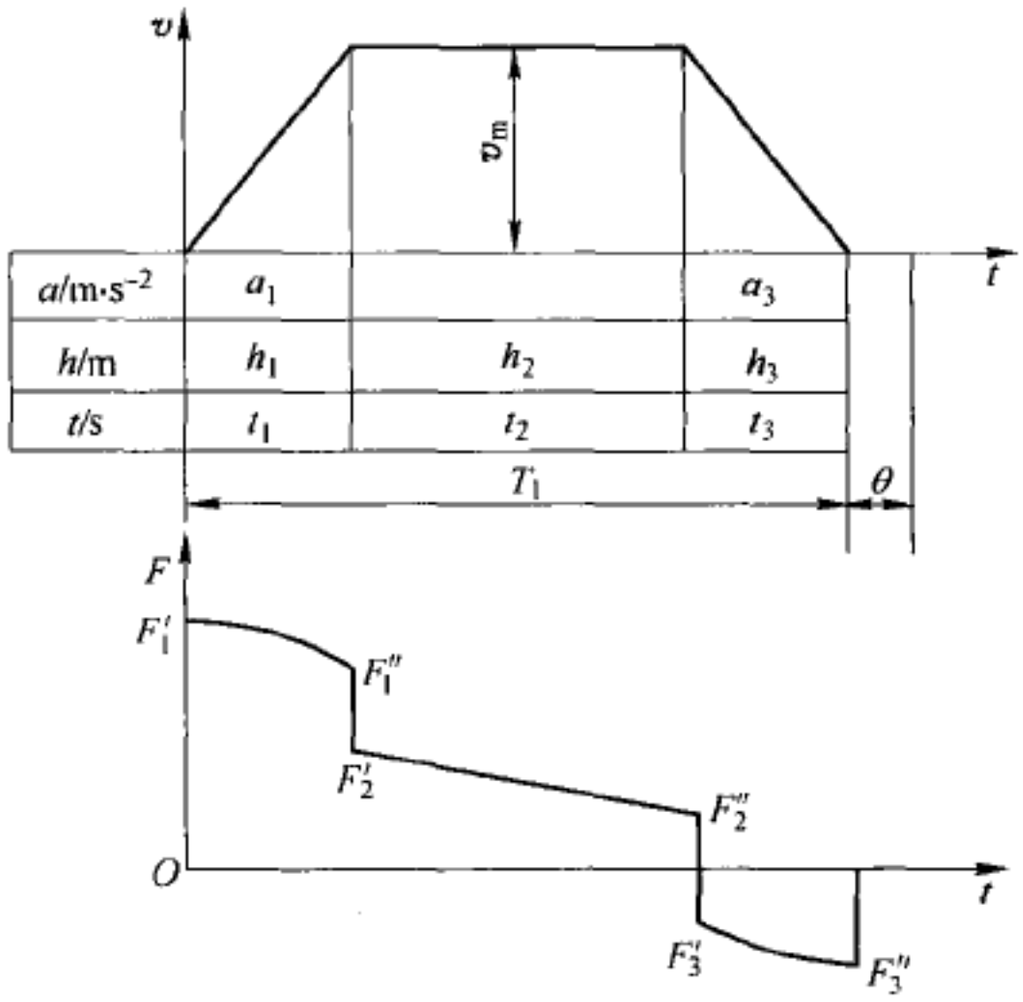


图 47-9 罐笼提升三阶段速度图和力图

表 47-14 罐笼提升速度图计算

项 目	公式及符号
加速度、减速度/m·s^{-2}	a_1, a_2
加速、减速运行时间/s	$t_1=\frac{v_m}{a_1}$, $t_3=\frac{v_m}{a_3}$
加速、减速运行距离/m	$h_1=\frac{1}{2}v_m t_1$, $h_3=\frac{1}{2}v_m t_3$
等速运行距离/m	$h_2=h-h_1-h_3$
等速运行时间/s	$t_2=\frac{h_2}{v_m}$
一次提升运行时间/s	$T_1=t_1+t_2+t_3$
停歇时间/s	θ
一次提升全时间/s	$T=T_1+\theta$
等小时提升次数/次	$n_3=\frac{3600}{T}$

L_p——1 根钢丝绳全长,m,$L_p=h_0+\frac{1}{2}\pi D_t+L_x+l_s+(n_m+n_y)\pi D$;

L_x——钢丝绳弦长,m;

L_q——1 根尾绳全长,m,$L_q=h+2h_w$;

h_w——尾绳环高度,m;

m_{ij}——主轴装置变位质量,kg,可由产品技术规格表查出;

m_{ic}——减速齿轮变位质量,kg,可由产品技术规格表查出;

m_{il}——联轴器变位质量,kg,可由产品技术规格表查出;

m_{it}——1 个天轮的变位质量,kg,可由产品技术规格表查出或用以下经验公式算出:

对于铸造式天轮 $m_{it}=90D_t^2$,对于装配式天轮 $m_{it}=140D_t^2$;

m_{id}——电动机转子的变位质量,kg,$m_{id}=\frac{4J_d}{D^2}i^2$;

J_d——电动机转子的转动惯量,kg·m^2,用预选出的电动机,在产品技术规格表中查出;

i——减速器传动比。

其他符号意义同前。

(2) 罐笼提升系统动力(F)方程式为:

$$F=[KQ-\Delta(h-2x)]g+\sum ma \tag{47-27}$$

式中 K——矿井阻力系数,对于罐笼提升 $K=1.2$,对于箕斗提升 $K=1.15$;

Δ——每米尾绳与首绳质量差,kg/m,$\Delta=q-p$,$q=0$;

x——提升容器所在位置,m;

a——加速度或减速度(减速度取负号),m/s^2;

F——罐笼提升系统动力,N。

(3) 双罐笼提升动力计算(无尾绳时)见表 47-15,力图见图 47-9。

表 47-15 双罐笼提升动力学计算(无尾绳)

项 目	公 式
t_1 阶段开始罐笼提升力	$F_1' = (KQ + ph)g + \sum ma_1$
t_1 阶段终了罐笼提升力	$F_1'' = [KQ + p(h - 2h_1)]g + \sum ma_1$
t_2 阶段开始罐笼提升力	$F_2' = [KQ + p(h - 2h_1)]g$
t_2 阶段终了罐笼提升力	$F_2'' = [KQ - p(h - 2h_3)]g$
t_3 阶段开始罐笼提升力	$F_3' = [KQ - p(h - 2h_3)]g - \sum ma_3$
t_3 阶段终了罐笼提升力	$F_3'' = (KQ - ph)g - \sum ma_3$

47.6.2.2 双箕斗提升

A 提升速度图计算

箕斗提升一般采用六阶段速度图,对于底卸式箕斗也可采用对称五阶段速度图。这里以六阶段速度图和力图(见图 47-10)为例进行计算(见表 47-16)。

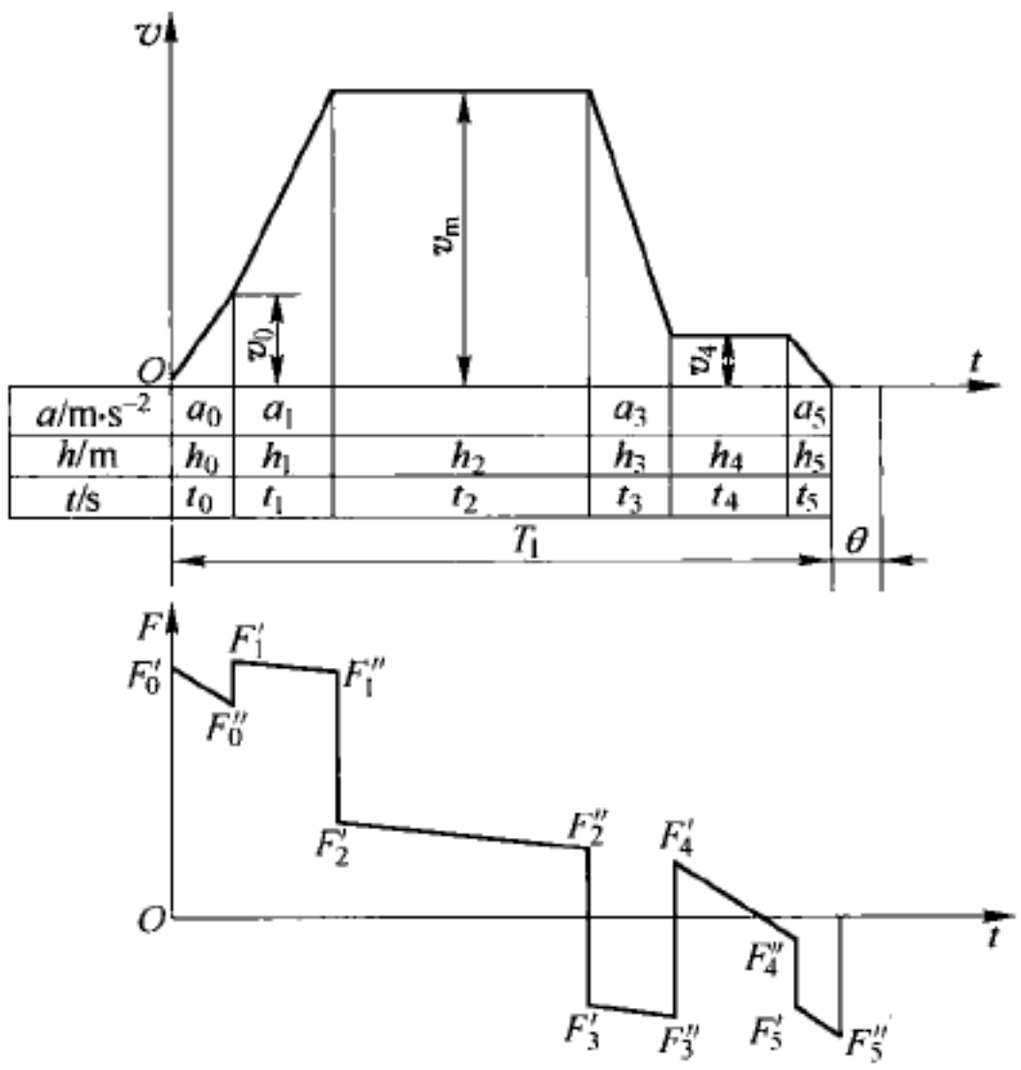


图 47-10 箕斗提升六阶段速度图和力图

表 47-16 箕斗提升六阶段速度图计算

项 目	公式、符号及数据
箕斗在曲轨内下行距离/m	h_0
空箕斗离开曲轨的运行速度/m·s^{-1}	$v_0 = 1.5$
空箕斗在曲轨内的运行时间/s	$t_0 = \dfrac{2h_0}{v_0}$
空箕斗在曲轨内的加速度/m·s^{-2}	$a_0 = \dfrac{v_0}{t_0}(\leqslant 0.3)$
箕斗在曲轨外的加速度/m·s^{-2}	a_1

续表 47-16

项　　目	公式、符号及数据
箕斗在曲轨外的加速运行时间/s	$t_1 = \frac{v_m - v_0}{a_1}$
箕斗在曲轨外的加速运行距离/m	$h_1 = \frac{v_m + v_0}{2} t_1$
重箕斗进入曲轨的速度/m·s^{-1}	$v_4 = 0.3 \sim 0.5$
重箕斗在曲轨内的制动减速度/m·s^{-2}	$a_5 \leqslant 0.3$
重箕斗在曲轨内的减速运行时间/s	$t_5 = \frac{v_4}{a_5}$
重箕斗在曲轨内的减速运行距离/m	$h_5 = \frac{1}{2} v_4 t_5$
重箕斗在曲轨内的等速运行距离/m	$h_4 = h_0 - h_5 + (0.5 \sim 2)$
重箕斗在曲轨内的等速运行时间/s	$t_4 = \frac{h_4}{v_4}$
箕斗在曲轨外的减速度/m·s^{-2}	a_3
箕斗在曲轨外的减速运行时间/s	$t_3 = \frac{v_m - v_4}{a_3}$
箕斗在曲轨外的减速运行距离/m	$h_3 = \frac{v_m + v_4}{2} t_3$
箕斗在曲轨外的等速运行距离/m	$h_2 = h - h_0 - h_1 - h_3 - h_4 - h_5$
箕斗在曲轨外的等速运行时间/s	$t_2 = \frac{h_2}{v_m}$
一次提升时间/s	$T_1 = t_0 + t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5$
停歇时间/s	θ
一次提升全时间/s	$T = T_1 + \theta$
等小时提升次数/次	$n_s = \frac{3600}{T}$

B　双箕斗提升力图计算

(1) 变位质量总和按公式 47-26 结合具体条件计算。

(2) 双箕斗提升系统动力(F_0)方程式。提升开始(空箕斗在卸载曲轨内)时为:

$$F_0 = [KQ + a_c Q_r - \Delta(h - 2x)]g + \sum m a_0 \qquad (47\text{-}28)$$

箕斗在曲轨外运行时,与罐笼提升动力方程式相同。重箕斗开始入卸载曲轨后为:

$$F_{4\text{-}5} = [(K - \beta)Q - a_c Q_r - \Delta(h - 2x)]g - (\sum m - \beta Q)a_5 \qquad (47\text{-}29)$$

式中　a_c——空箕斗在卸载曲轨上的自重减轻系数(自重不平衡系数),对于翻转式箕斗 $a_{cmax} = 0.35 \sim 0.4$,对于底卸式箕斗 $a_{cmax} \approx 0$;

β——重箕斗在卸载曲轨上载重的减轻系数,对于翻转式箕斗 $\beta_{max} = 0.8 \sim 1.0$,对于底卸式固定曲轨箕斗 $\beta_{max} = 0.4$,对于底卸式活动直轨箕斗 $\beta_{max} = 0$。

(3) 双箕斗提升动力计算(无尾绳时)见表 47-17,力图见图 47-10。

表 47-17 双箕斗提升动力计算(无尾绳)

项 目	公 式
t_0 阶段开始	$F_0' = (KQ + a_c Q_r + ph)g + \sum ma_0$
t_0 阶段终了	$F_0'' = [KQ + p(h - 2h_0)]g + \sum ma_0$
t_1 阶段开始	$F_1' = [KQ + p(h - 2h_0)]g + \sum ma_1$
t_1 阶段终了	$F_1'' = F_1' - 2ph_1 g$
t_2 阶段开始	$F_2' = F_1'' - \sum ma_1$
t_2 阶段终了	$F_2'' = F_2' - 2ph_2 g$
t_3 阶段开始	$F_3' = F_2'' - \sum ma_3$
t_3 阶段终了	$F_3'' = [KQ - p(h - 2h_4 - 2h_5)]g + \sum ma_3$
t_4 阶段开始	$F_4' = [KQ - p(h - 2h_4 - 2h_5)]g$
t_4 阶段终了	$F_4'' = F' - \dfrac{h_0 - h_5}{h_0}(\beta Q + a_c Q_r)g$
t_5 阶段开始	$F_5' = F_4'' - \left(\sum m - \dfrac{h_0 - h_5}{h_0}\beta Q\right)a_5$
t_5 阶段终了	$F_5'' = [(K - \beta)Q - a_c Q_r - ph]g - (\sum m - \beta Q)a_5$

47.6.3 竖井多绳摩擦式提升运动学与动力学参数计算

47.6.3.1 多绳罐笼提升

A 多绳罐笼提升速度图计算

由于罐笼提升对停车位置的准确性要求较高,因而在减速阶段需要有一个低速爬行阶段,于是组成了五阶段速度图和力图(见图 47-11)。爬行速度一般取 0.4 ~ 0.5 m/s;爬行距离,自动控制时取 2 ~ 2.5 m,手动控制时取 5 m。最后的制动减速度取 0.4 ~ 0.5 m/s^2。具体计算方法同前。

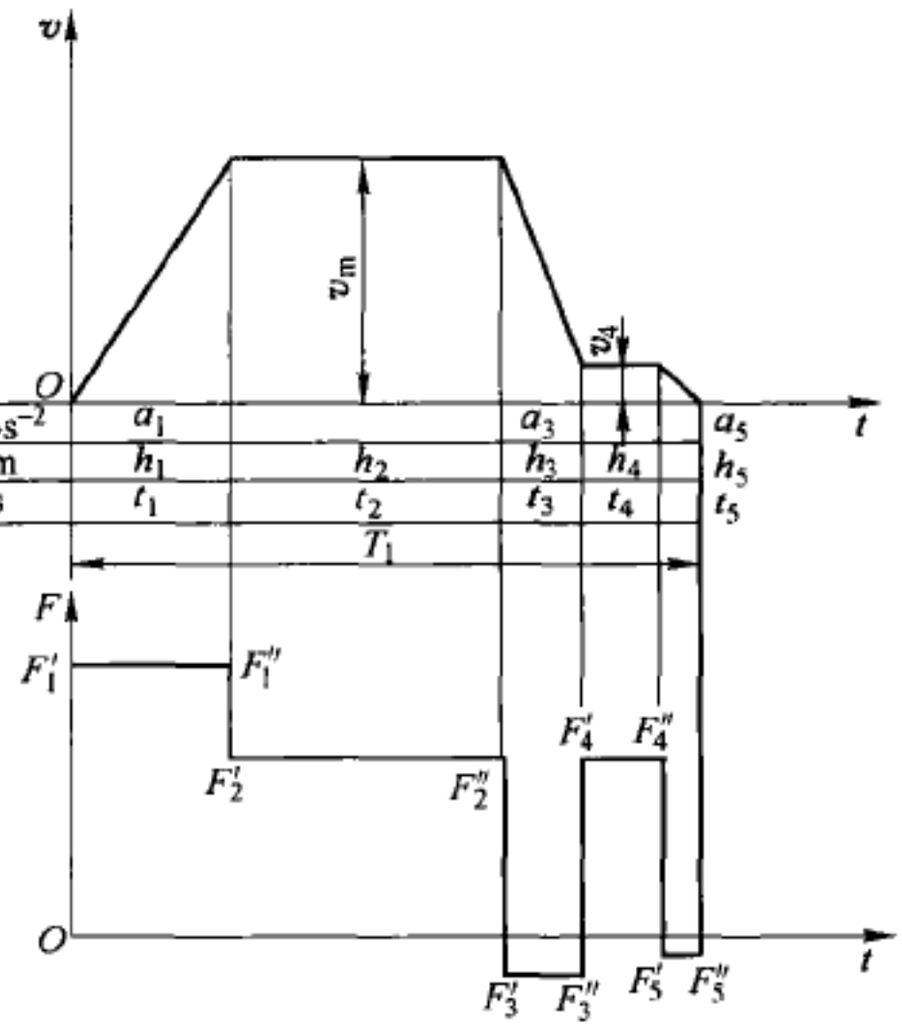


图 47-11 多绳罐笼提升五阶段速度图和力图

B 多绳罐笼提升力图计算(按等重尾绳提升系统计算)

(1) 变位质量总和。计算公式为:

$$\sum m = Q + 2Q_r + npL_p + n_w qL_q + m_{ij} + m_{ic} + m_{il} + m_{idl} + m_{id} \tag{47-30}$$

式中 n_w——尾绳根数;

L_p——1 根首绳长,m,$L_p = h + 2(h_{ta} - h_x)$;

h_{ta}——井塔高度,m;

h_x——容器底至地面的距离,m;

其他符号意义同前。

(2) 动力计算。分阶段按公式 47-27 计算。

47.6.3.2 多绳箕斗提升

A 多绳箕斗提升速度图的计算

多绳箕斗采用固定曲轨卸载时,可采用六阶段速度图;采用由气缸(油缸)带动的活动直轨卸载时,可以用五阶段速度图,它们的计算与前面相同阶段速度图相同。

B 多绳箕斗提升力图的计算

根据底卸式箕斗采用固定曲轨或活动直轨卸载形式不同,可分别按式 47-27 ~ 式47-29 计算各阶段动力。

47.6.4 平衡锤配单容器提升运动学与动力学参数计算

47.6.4.1 提升速度图计算

平衡锤单容器提升速度图的计算与双容器提升相同,只是一次提升时间为 $t = 2(t_1 + \theta)$,故平衡锤单容器提升产量较低。

47.6.4.2 提升力图计算

A 单绳缠绕式提升

根据容器的不同,可以分别采用式 47-27 ~ 式 47-29 计算,不同之处在于将各式中 K(矿井阻力系数)用$(K-0.5)$替代;并注意平衡锤这一侧没有卸载曲轨。

B 多绳摩擦式提升

动力可按式 47-31 计算:

$$F = (T_{js} - T_{jx}) + W + \sum ma \tag{47-31}$$

式中符号意义同前。

加速时 a 为正值,减速时 a 为负值,等速时 a 为 0。

47.7 提升电动机的选择计算

47.7.1 电动机选型原则

中国 20 世纪 90 年代以前,1000 kW 以下的提升机所配电机主要用绕线式交流电机,20 世纪 90 年代起,逐步有采用直流电机拖动的提升机,如浙江遂昌金矿,直流电机功率仅 205 kW,铜陵凤凰山铜矿直流电机功率仅 194 kW。1993—1997 年洛矿所及中信重机自动化工程公司已提供了 205 ~ 800 kW 直流提升机电控成套设备 10 套。近年许多矿山提升机

选用低速直联交流同步电机交交变频拖动。由此可见,1000 kW 以下的提升机选用直流电机还是交流电机,应视矿山具体情况而定,最好通过技术经济比较来确定。

47.7.2 提升电动机容量计算与选择

一般先用估算法,预选出电动机,作出力图,然后根据等值力法进行校验,以最后确定。

47.7.2.1 估算法

(1) 竖井单绳提升电动机的容量(N')为:

$$N' = \frac{KQv_m}{1000\eta}\rho \tag{47-32}$$

式中 K——矿井阻力系数,刚性罐道:箕斗为 1.15,罐笼为 1.2;钢绳罐道:都取 1.1;

Q——一次有效提升量,kg;

ρ——动力系数,对于罐笼提升,$\rho = 1.3 \sim 1.4$,对于箕斗提升,$\rho = 1.2 \sim 1.3$,提升高度大时取大值;

η——传动效率,一级传动 $\eta = 0.9$,二级传动 $\eta = 0.85$;

v_m——提升机的标准速度,m/s。

(2) 竖井单容器平衡锤及多绳提升电动机容量(N')为:

$$N' = \frac{K(T_{js} - T_{jx})v_m}{1000\eta}\rho \tag{47-33}$$

式中 ρ——动力系数,$\rho = 1.1 \sim 1.2$。

可根据所计算出的 N'值和提升机要求的转速预选一电机,并查出其转动惯量(计算动力中的变位质量用),计算出力图。

47.7.2.2 等值力(等效力)法

提升电动机的容量为:

$$N_d = \frac{F_d v_m}{1000\eta} \tag{47-34}$$

式中 F_d——等值力,N, $F_d = \sqrt{\dfrac{\int_0^T F^2 dt}{T_d}}$。

等值力公式根号内的分子可依下式求得:

$$\int_0^T F^2 dt = \frac{F_1'^2 + F_1'F_1'' + F_1''^2}{3}t_1 + \frac{F_2'^2 + F_2'F_2'' + F_2''^2}{3}t_2 + \cdots + \frac{F_n'^2 + F_n'F_n'' + F_n''^2}{3}t_n$$

如果F_i' 与 F_i'' 值相差不大,则可取:

$$\frac{F_i'^2 + F_i'F_i'' + F_i''^2}{3}t_i \approx \frac{F_i'^2 + F_i''^2}{2}t_i$$

计算等值力时,应注意考虑减速阶段和爬行阶段是否需要计入。如果在减速阶段采用自由滑行或机械制动,爬行阶段采用微拖动装置则不应计入,因为提升电动机已从电网断开。若采用动力制动、低频拖动及脉冲爬行则应计入,因提升电动机还需要通入电流而发热,全部均可用正值代入计算。若在减速阶段 F_3' 是正力,而 F_3'' 是负力,并考虑机械制动,则该项以

$\frac{F_i'^3}{2(F_i' + |F_i''|)}t_i$ 进行计算。

等值力公式中的等值时间 t_d 按下式确定：

$$t_d = \alpha(t_1 + t_3 + \cdots) + t_2 + \beta\theta$$

式中 α,β——分别为考虑电动机在低速运行及停车时的冷却恶化系数，对自然通风的交流电动机，取 $\alpha = 1/2, \beta = 1/3$；直流电动机，取 $\alpha = 3/4, \beta = 1/2$；对于具有单独通风装置的电动机 $\alpha = \beta = 1$。

等值力法计算出的电动机功率如与估算法的结果相近，则不用重选电动机；否则重选。

47.7.3 校验过载系数

确定了电动机型号和规格后，还应当根据力图中出现的最大拖动力 F_{max}，校验电动机的正常过载系数，即：

$$\lambda' = \frac{F_{max}}{F_e} \leqslant (0.75 \sim 0.85)\lambda \tag{47-35}$$

式中 λ——电动机最大力矩与额定力矩之比；

0.75～0.85——考虑电压降低等影响的系数（绕线式交流电动机用金属电阻调速取 0.75；用液压电阻、晶闸管串级调速及直流拖动取 0.85）；

F_e——电动机作用在卷筒圆周上的额定力，N，$F_e = \frac{1000N_e\eta}{v_m}$；

N_e——所选电动机的额定功率，kW。

此外，还应校验电动机在特殊情况下的过载系数，即：

$$\lambda_t = \frac{F_t}{F_e} \leqslant 0.9\lambda \tag{47-36}$$

式中 0.9——考虑电网电压降低时的系数；

F_t——特殊提升力，N。

在下列情况下发生特殊提升力：

（1）当下面空罐笼停在承接梁上，而向上稍微提升井口重罐时，所产生的 F_t 为：

$$F_t = \mu_x[Q + Q_r + (q - p)h]g$$

（2）当调节绳长或更换钢丝绳而单独提升下面空容器时，所产生的 F_t：

$$F_t = \mu_x(Q_r + ph)g$$

式中 μ_x——考虑阻力和动力的系数，$\mu_x = 1.05 \sim 1.1$。

如果所选电动机不能满足上述条件，则应重选功率较大的电动机。

47.7.4 提升设备的电耗计算

（1）交流拖动时，每吨矿石的有效电耗计算。计算公式为：

$$E_1 = \frac{v_m \sum F_i t_i}{1000 \times 3600\eta\eta_d Q} \tag{47-37}$$

式中 E_1——提升 1 t 矿石的电耗，kW·h/t；

$\sum F_i t_i$——根据力图算出的各阶段正力与时间乘积的总和，即：

$$\sum F_i t_i = \frac{1}{2}(F_1' + F_1'')t_1 + \frac{1}{2}(F_2' + F_2'')t_2 + \cdots$$

Q——一次提升量,t;

η_d——电动机效率,可由产品样本查出,一般为 0.9 ~0.93。

如果没有进行力图和速度图计算,可按式 47-38 估算电耗:

$$E_1 = \frac{kv_m T_1}{3600\eta\eta_d} \tag{47-38}$$

以上均未计入电网效率。

(2) 直流拖动每吨矿石的有效电耗计算。计算公式为:

$$E_1 = \frac{\sum p_i t_i}{3600 Q\eta\eta_d\eta_v} \tag{47-39}$$

式中 p_i——功率图中第 i 阶段的正功率,kW,$p_i = \frac{F_i v_i}{1000}$;

$\sum p_i t_i$——功率图中各阶段正功率与时间乘积的总和,即:

$$\sum p_i t_i = \frac{p_1' + p_1''}{2}t_1 + \frac{p_2' + p_2''}{2}t_2 + \cdots$$

η_v——变流设备功率,对于晶闸管变流设备综合取 0.9。

必须指出,采用动力制动时,只计入其直流电源设备的电耗;使用低频拖动或晶闸管串级调速以及直流拖动出现负功率时,还应减去此阶段返回电网的电能。

(3) 提升设备年电耗计算。

1) 混合提升年电耗。提升矿石、废石、下放材料、升降人员等的混合提升年电耗可用下式计算:

$$E = (1.1 \sim 1.2)E_1 A_n \tag{47-40}$$

式中 A_n——提升的年产量(包括废石),t;

E——混合提升年电耗,kW · h/a;

1.1 ~1.2——考虑升降人员、材料、设备等辅助提升电耗系数。

2) 主井提升年电耗。主井提升矿石年电耗可用下式计算:

$$E = 1.05E_1 A_n \tag{47-41}$$

式中 1.05——辅助电气设备的电耗系数。

· 副井提升年电耗:提升废石、升降人员与设备、下放材料等副井提升年电耗可用下式计算:

$$E = 1.05 \times 1.15E_1 A_n' = 1.2E_1 A_n' \tag{47-42}$$

式中 A_n'——年提升废石量,t;

1.05——辅助电气设备的电耗系数;

1.15——升降人员、下放材料等辅助提升电耗系数。

47.8 矿井提升机

中国目前常用矿井提升机分为单绳缠绕式提升机和多绳摩擦式提升机两种。单绳缠绕式提升机的总体布置如图 47-12 所示,多绳摩擦式提升机的总体布置如图 47-13 所示。

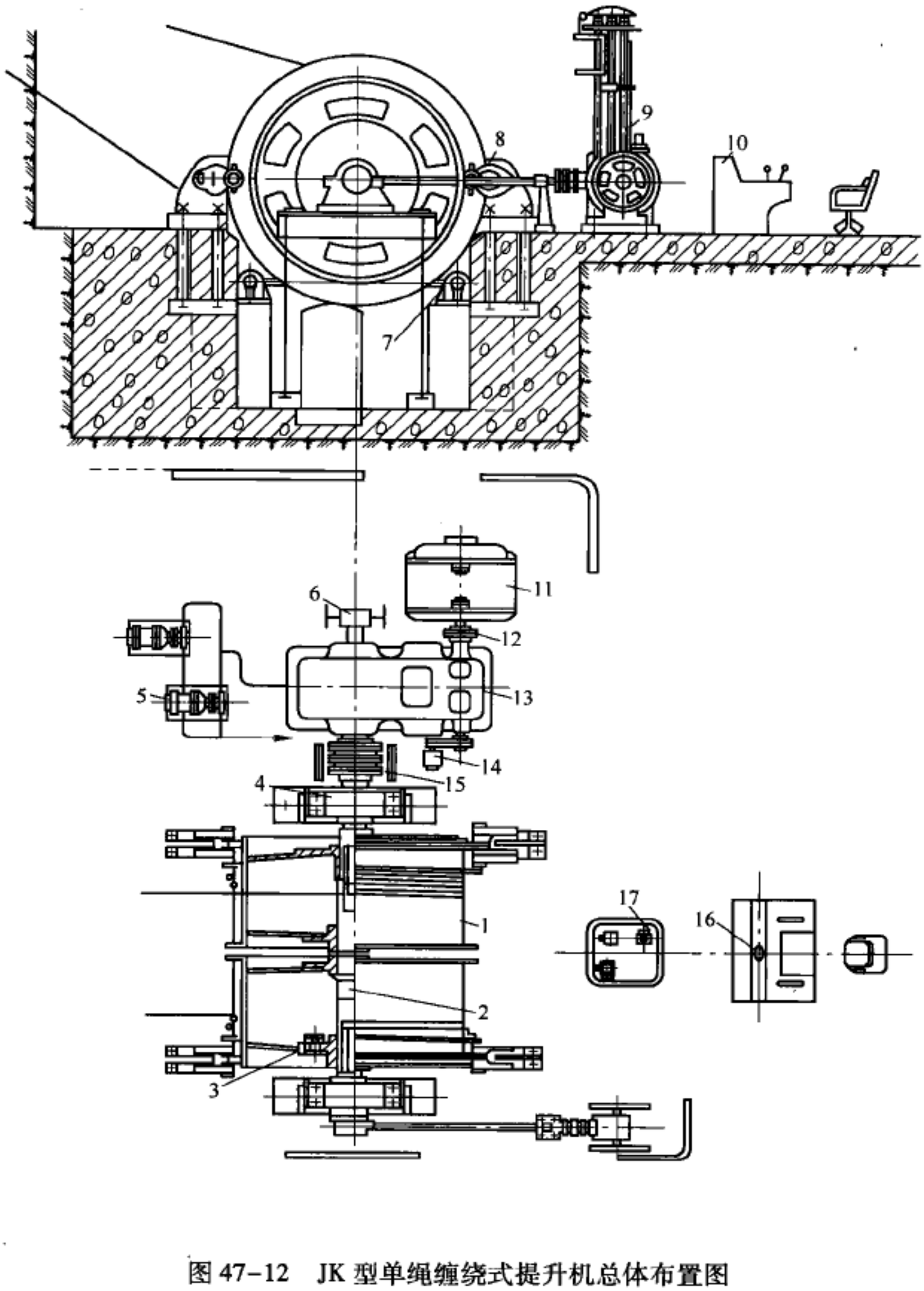


图 47-12 JK 型单绳缠绕式提升机总体布置图

1—卷筒;2—主轴;3—调绳装置;4—主轴承;5—润滑油站;6—圆盘深度指示器传动装置;
7—锁紧器;8—盘形制动器;9—牌坊式深度指示器;10—斜面操纵台;11—电动机;
12—弹簧联轴器;13—减速器;14—测速发电机装置;15—齿轮联轴器;
16—圆盘式深度指示器;17—液压站

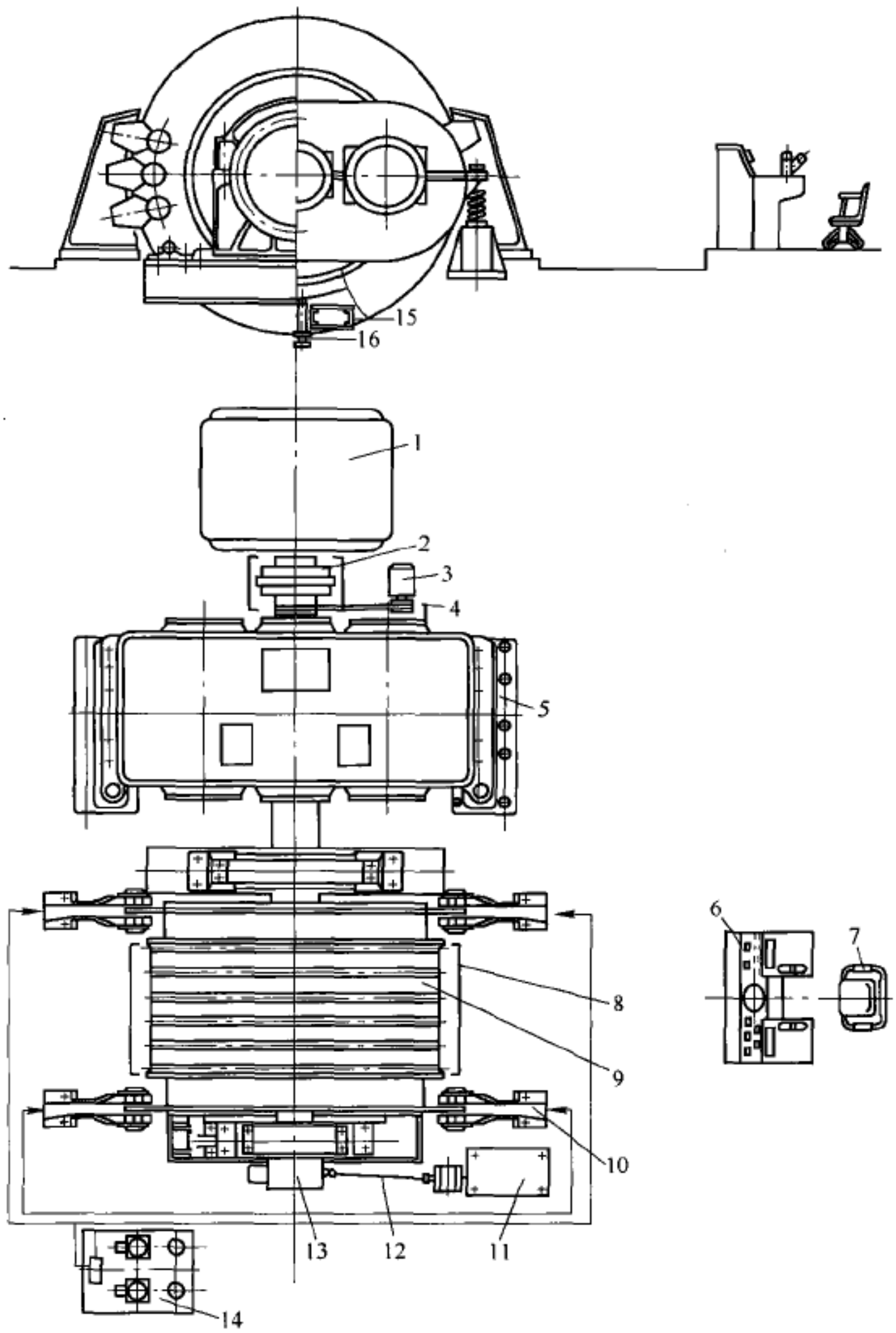


图 47-13 JKM(Ⅰ)型多绳摩擦式提升机各部件布置图

1—电动机;2—弹性联轴器;3—测速发电机装置;4—护罩;5—减速器;6—斜面操纵台;7—司机椅子;8—主导轮护板;9—主轴装置;10—盘形制动器;11—深度指示器;12—万向联轴节;13—精针发送装置;14—液压站;15—车槽架;16—车刀装置

47.8.1 单绳缠绕式提升机

单绳缠绕式提升机的技术规格见表 47-18 ~ 表 47-23。

表 47-18　JK/A 型单绳缠绕式提升机技术参数

机器型号	卷筒				钢丝绳			提升高度或长度/m			最大提升速度/m·s⁻¹	减速器		电动机		旋转部分变位质量(除电动机和天轮)/t	机器外形尺寸(长×宽×高)(不包括电机尺寸)/m×m×m	机器质量(除电控设备和电动机)/t
	个数	直径/m	宽度/m	两卷筒中心距/m	最大静张力/kN	最大静张力差/kN	最大直径/mm	一层缠绕	二层缠绕	三层缠绕		型号	传动比	最大功率计算值/kW	转速/r·min⁻¹			绳槽/木衬
								绳槽/木衬										
JK-2/20A JK-2/30A	1	2	1.5		60	60	24.5	275/306	613/669	996/1044	5.11,3.82 3.40,2.55	PTH800(2)	20 30	326,244 218,163	975,730 975,730	10.14 11.09	10.4×3.7×2.9	34.89/33.76
JK-2.5/20A JK-2.5/30A	1	2.5	2		90	90	31	386/403	803/843	1253/1324	4.78,3.80 3.19,2.53	PTH1000(2)	20 30	458,364 306,243	730,580 730,580	21.89 20.67	13×9.7×2.9	54.77/53.82
JK-3/20A	1	3	2.2		130	130	37	431/460	894/930	1395/1460	5.73,4.66,3.81	PTH1250(2)	20	794,631,528	730,580,485	28.28	13.5×10.5×2.9	77.06/74.74
2JK-2/11.5A 2JK-2/20A 2JK-2/30A	2	2	1	1.09	60	40	24.5	164/177	357/397	573/628	6.65 5.11,3.82 3.40,2.55	PTH710(2)	11.5 20 30	283 218,163 145,109	730 975,730 975,730	10.01 11.40 11.94	12.7×9.5×2.9	37.71/36.46
2JK-2.5/11.5A 2JK-2.5/20A 2JK-2.5/30A	2	2.5	1.2	1.29	90	55	31	205/215	435/460	700/745	8.31,6.60,5.52 4.78,3.80 3.19,2.53	PTH900(2)	11.5 20 30	487,387,324 280,223 187,148	730,580,485 730,580 730,580	17.66 20.71 23.64	13.9×9.5×2.9	54.98/53.2
2JK-3/11.5A 2JK-3/20A 2JK-3/30A	2	3	1.5	1.59	130	80	37	262/282	551/596	875/955	9.97,7.92,6.62 5.73,4.56 3.82,3.04	PTH1000(2)	11.5 20 30	850,675,565 489,348 326,259	730,580,485 730,580 730,580	27.23 27.94 27.44	14.5×10.0×2.9	74.44/70.89
2JK-3.5/11.5A 2JK-3.5/20A	2	3.5	1.7		170	115	43	310/329	648/690		11.63,9.24,7.73 6.69,5.31,4.44	PTH1250(2)	11.5 20	1426,1136,947 820,651,545	730,580,485 730,580,485	30.94 34.40		99.6/96
2JK-4/11.5A 2JK-4/20A	2	4	2.1		210	140	47.5				10.36,8.83 6.07,5.08		11.5 20	1576,1318 906,758	580,485 580,485			
2JK-5/11.5A	2	5	2.3		260	180	52				13.2,11.04		11.5	2533,2118	580,485			

注：表中参数为中信重型机械公司生产的 JK/A 型单绳缠绕式提升机技术参数。

表 47-19 中信重型机械公司生产的 JK 型单绳缠绕式矿井提升机技术参数

规格型号	卷筒宽度/m	钢丝绳			钢丝破段拉力总和/kN	最大提升或拖运长度/m				最大提升速度/m·s^{-1}	减速器		电动机		旋转部分变位质量(除电机和天轮)/t	机器外形尺寸(长×宽×高)($L\times W\times H$)/m×m×m	机器质量(不包括电控设备和电机)/t
		最大静拉力/kN	最大静张力差/kN	最大直径/mm		一层	二层	三层	四层		型 号	转速	最大功率计算值/kW	转速/r·min^{-1}			
JK-2/11.5	1.5	58.8	58.8	26	431	278	597	898		6.55	ZHLR-115	11.5	453 720	720	5.57	9×9×3.5	28.1
JK-2/20										5 3.7	ZHLR-115K	20	348 256	960 720	5.87		
JK-2/30			39.2							3.3 2.5		30	207 174	960 720	6.76		
2JK-2/11.5	1	58.8	39.2	26	431	159	346	565	790	6.55	ZHLR-115	11.5	300	720	7.42	9×9×3.5	27.3
2JK-2/20										5 3.7	ZHLR-115K	20	230 170	960 720	7.91		
2JK-2/30										3.3 2.5		30	153 115	960 720	8.69		
JK-2.5/11.5	2	88.3	88.3	31	596.7	411	890	1335		3.23 6.6 5.5	ZHLR-150	11.5	850 687 575	720 580 480	12.53	10×9.5×3.5	37.3
JK-2.5/20										4.7 3.8	ZHLR-150K	20	487 394	720 580	13.71		
JK-2.5/30			53.9							3.14 2.5		30	326 260	720 580	14.21		
2JK-2.5/11.5	1.2	88.3	53.9	31	596.7	213	456	789		8.2 6.6 5.5	ZHLR-130	11.5	520 920 350	720 580 480	11.25	10×9.5×3.5	87
2JK-2.5/20										4.7 3.8		20	300 240	720 580	12.34		
2JK-2.5/30										3.14 2.5		30	197 160	720 580	13.61		

续表 47-19

规格型号	卷筒宽度/m	钢丝绳			钢丝破段拉力总和/kN	最大提升或拖运长度/m				最大提升速度/m·s^{-1}	减速器		电动机		旋转部分变位质量(除电机和天轮)/t	机器外形尺寸(长×宽×高)($L\times W\times H$)/m×m×m	机器质量(不包括电控设备和电机)/t
		最大静拉力/kN	最大静张力差/kN	最大直径/mm		一层	二层	三层	四层		型号	转速	最大功率计算值/kW	转速/r·min^{-1}			
2JK-3/11.5	1.5	127.5	78.5	37	859	283	598	970		10 8 6.6	ZHLR-150	11.5	924 740 610	720 580 480	18.58	11×10×3.5	53.1
2JK-3/20										5.6 4.5	ZHLR-150K	20	517 415	720 580	19.18		
2JK-3/30										3.7		30	242 277	720 580	19.82		
2JK-3.5/11.5	1.7	166.7	112.8	43	1162.1	330	670			11.4 9.25 7.65	ZHLR-170Ⅲ ZHD2R-180	11.5	<1000 1015,1225, 1510	720 580 480	23.49 28.55	13.5×11×9.55	74.00 95.00
2JK-3.5/15.5										5.5 6.35 5.67	ZHLR-170Ⅲ	15.5	1125 910 755	720 580 480	24.93		74.00
2JK-8.5/20										6.6 5.3 4.4	ZHLR-170K	20	875 705 585	720 580 480	24.15		
2JK-4/10.5	1.8	176.5	122.6	47.5	1402.4	351	753			11.6 9.6	ZHD2R-180	10.5	1675 1385	720 580	30.00	13.5×13×8.56	102
2JK-4/11.5										10.5 8.7		11.5	1515 1255	720 580	30.80		
2JK-4/20										6.1 5.1	ZLR-200	20	880 735	720 580	31.80	14.5×13×3.55	95
2JK-5/10.5	2.3	225.6	156.9	52	1672	565				11.95	ZD-2×220	10.5	2200	480	50.05	16×12×3.55	175
2JK-5/11.5										10.95		11.5	2000	480	49.00		

表 47-20 山西富升机器制造公司生产的 JK 型单绳缠绕式矿井提升机技术参数

机器型号	卷筒				钢丝绳			提升高度/m			最大提升速度/m·s^{-1}	减速比	电动机转速(不大于)/r·min^{-1}	旋转部分变位质量(除电动机和天轮)/t	机器质量(除电控设备和电动机)/t	机器外形尺寸($L\times W\times H$)/m×m×m
	个数	直径/m	宽度/m	两卷筒中心距/m	最大静张力/kN	最大静张力差/kN	最大直径/mm	一层缠绕	二层缠绕	三层缠绕						
2JK-2/11.2	2	2	1	1.09	62	40	24	182	406	652	6.82	11.2	750	10.13/	34.15/31.5	10×9.5×3
2JK-2/20			1.25	1.34				242	528	838	5.11 3.82	20	1000	11.08/9.94	34.7/31.5	10.5×9.5×3
2JK-2/31.5			1.5	1.59				299	654	1017	3.24 2.42	31.5		12.18/10.22	36.3/32.8	11×9.5×3
JK-2/20	1	2	1.5		62		24	305	650	1025	5.11 3.82	20		10.35/6.73	26.95/23.4	7.8×9.5×3
JK-2/31.5			1.8					375	797	1246	3.24 2.42	31.5		11.32/7.39	27.8/24.3	8.1×9.5×3
2JK-2.5/11.2	2	2.5	1.2 1.5	1.29 1.59	90	65	31	216 285	472 613	748 960	8.52 6.77 5.66	11.2	750	13.92/13.99	49.1/42.1 50.6/43.6	10×9.5×3 12×9.5×3
2JK-2.5/20											4.78 3.80	20		14.83/13.98		
2JK-2.5/31.5											3.03 2.40	31.5		15.94/13.95		
JK-2.5/20	1	2.5	2		90		31	415	874	1357	4.78 3.80	20		/13.96	/35.5	11.5×9.3×3
JK-2.5/31.5			2.3					486	1018	1576	3.03 2.40	31.5		/13.59	/38.64	11.8×9.3×3
2JK-3/11.2	2	3	1.5 1.8	1.59 1.89	135	90	36	289 362	624 770	994 1217	10.2 8.13	11.2		/22.13	/52.6 /56.03	12×9.5×3 12.6×9.5×3
2JK-3/20											5.73 4.56	20		/23.05		
2JK-3/31.5											3.63 2.89	31.5		/22.8		
JK-3/20	1	3	2.2		135		36	458	966	·1513	5.73 4.56 3.80	20		/27.14	/55	13.5×10.5×3
JK-3/31.5			2.5					536	1120		3.63 2.89 2.41	31.5				

机器型号	卷筒				钢丝绳			提升高度/m			最大提升速度/m·s⁻¹	减速比	电动机转速（不大于）/r·min⁻¹	旋转部分变位质量（除电动机和天轮）/t	机器质量（除电控设备和电动机）/t	机器外形尺寸（L×W×H）/mm×m
	个数	直径/m	宽度/m	两卷筒中心距/m	最大静张力/kN	最大静张力差/kN	最大直径/mm	一层缠绕	二层缠绕	三层缠绕						
2JK-3.5/11.2	2	3.5	1.7 2.1	1.79 2.19	170	115	40	349 450	746 950		11.9 9.48 7.93	11.2	750	/30.76	/76.5 /81	15×10.5×3 16×10.5×3
2JK-3.5/20											6.69 5.31 4.44	20				
2JK-3.5/31.5											4.24 3.37 2.81	31.5				
JK-3.5/20	1	3.5	2.5		170		40	564	1177		6.69 5.31 4.44	20			/84.35	11.5×10.5×3
JK-3.5/31.5			2.8					614	1333		4.24 3.37 2.81	31.5				14.5×10.5×3
2JK-4/11.2	2	4	2.1	2.19	245	165	48	421	891		10.8 9.06	11.2				
2JK-4/20											6.07 5.07	20				
2JK-4/31.5											3.85 3.21	31.5				
JK-4/20	1	4	2.7		245		48	583	1218		6.07 5.07	20				
JK-4/31.5			3.0					657	1367		3.85 3.21	31.5				
JK-4.5/20	1	4.5	3		280		56	610	1207		7.0		600			
JK-4.5/31.5																
2JK-5/20	2	5	2.3	2.39	350	230	62	458	973		7.58 6.33	20	750			
2JK-5/31.5											4.81 4.01	31.5				

注：旋转部分变位质量和机器质量一栏中斜线下面数值指配行星减速器。

表 47-21 山西富升机器制造公司生产的 JKB 型单绳缠绕式矿井提升机技术参数

机器型号	卷筒				钢丝绳			提升高度/m			最大提升速度 /m·s^{-1}	减速比	电动机转速（不大于）/r·min^{-1}	旋转部分变位质量（除电动机和天轮）/t	机器质量（除电控设备和电动机）/t	机器外形尺寸（$L\times W\times H$）/m×m×m
	个数	直径/m	宽度/m	两卷筒中心距/m	最大静张力/kN	最大静张力差/kN	最大直径/mm	一层缠绕	二层缠绕	三层缠绕						
2JKB－2/11.2	2	2	1	1.09	62	40	32	121	286	462	6.82	11.2	750	10.13/	34.1/31.5	10×9.5×3
2JKB－2/20			1.25	1.34				165	377	600	5.11 3.82	20	1000	11.08/9.94	34.7/31.5	10.5×9.5×3
2JKB－2/31.5			1.5	1.59				210	468	738	3.24 2.42	31.5		12.18/10.22	36.3/32.8	11×9.5×3
JKB－2/20	1	2	1.5		62		32	210	468	738	5.11 3.82	20		10.35/6.73	27/23.4	7.8×9.5×3
JKB－2/31.5			1.8					364	577	904	3.24 2.42	31.5		11.32/7.39	27.8/24.3	8.1×9.5×3
2JKB－2.5/11.2	2	2.5	1.2 1.5	1.29 1.59	90	65	40	153 208	354 465	569 737	8.52 6.77 5.66	11.2		13.92/13.99	49.1/42.1 50.6/43.6	10×9.5×3 10.6×9.5×3
2JKB－2.5/20											4.78 3.8	20		14.83/13.99		
2JKB－2.5/31.5											3.03 2.40	31.5		15.94/13.95		
JKB－2.5/20	1	2.5	2		90		40	299	650	1019	4.78 3.8	20		/13.99	/35.5	11.5×9.3×3
JKB－2.5/31.5			2.3					354	761	1187	3.03 2.40	31.5		/13.59	/38.64	11.8×9.3×3
2JKB－3/11.2	2	3	1.5 1.8	1.59 1.89	135	90	50	194 247	439 547	701 865	10.2 8.13	11.2		/22.13	/52.6 /56.03	12×9.5×3 12.6×9.5×3
2JKB－3/20											5.73 4.56	20		/23.05		
2JKB－3/31.5											3.63 2.89	31.5		/22.8		
JKB－3/20	1	3	2.2 2.5		135		50	318 370	691 800	1084 1255	5.73 4.56 3.8	20		/27.14	/55	13.5×10.5×3

机器型号	卷筒				钢丝绳			提升高度/m			最大提升速度 /m·s⁻¹	减速比	电动机转速（不大于）/r·min⁻¹	旋转部分变位质量（除电动机和天轮）/t	机器质量（除电控设备和电动机）/t	机器外形尺寸（$L \times W \times H$）/m×m×m
	个数	直径/m	宽度/m	两卷筒中心距/m	最大静张力/kN	最大静张力差/kN	最大直径/mm	一层缠绕	二层缠绕	三层缠绕						
JKB－3/31.5											3.63 2.89 2.41	31.5				
2JKB－3.5/11.2											11.9 9.48 7.92	11.2				
2JKB－3.5/20	2	3.5	1.7 2.1	1.79 2.19	170	115	56	242 316	529 680		6.69 5.31 4.44	20	750	/30.76	/75.5 /80	15×10.5×3 16×10.5×3
2JKB－3.5/20											4.24 3.37 2.81	31.5				
JKB－3.5/20	1	3.5	2.5		170		56	390	831		6.69 5.31 4.44	20			/83.35	11.5×10.5×3
JKB－3.5/31.5			2.8					447	943		4.24 3.37 2.81	31.5				14.5×10.5×3

注：旋转部分变位质量和机器质量一栏中斜线下面数值指配行星减速器。

表 47-22 山西富升机器制造公司生产的 JTP 型单绳缠绕式矿井提升机技术参数

机器型号	卷筒				钢丝绳			提升高度/m				提升速度/m·s^{-1}	减速比	电动机转速（不大于）/r·min^{-1}	旋转部分总变位质量（除电控设备和电动机）/kg	机器质量（除电控设备和电动机）/kg	外形尺寸（$L\times W\times H$）/m×m×m
	个数	直径/m	宽度/m	两卷筒中心距/m	最大静张力/kN	最大静张力差/kN	直径/mm	一层缠绕	二层缠绕	三层缠绕	四层缠绕						
2JTP－1.2	2	1.2	0.8	0.882	30	20	20	98	235	380	520	1.84 2.5	24		3463.5	8120/7110	5.7×4.4×1.55
			1	1.082				133	305	486	660				3585.5	8100/7810	6.1×4.4×1.55
JTP－1.2	1	1.2	1		30	20	20	133	305	486	660	1.84 2.5	24		3026.8	7097/5430	4.7×4.4×1.55
			1.2					164	376	593	810				3128.8	7260/5590	4.9×4.4×1.55
2JTP－1.6	2	1.6	0.9	0.978	45	30	24.5	120	290	470	640	2.45 3.06 4	20		3618.9	12630/12860	6.67×4.6×1.55
			1.2	1.278				177	405	645	880				3875.9	13100/13340	7.28×4.6×1.93
JTP－1.6	1	1.6	1.2		45	45	24.5	177	405	645	880	2.45 3.06 4	20		3618.9	12230/10540	5.89×4.8×1.93
			1.5					230	550	790	1100				3875.9	11500/10940	6.19×4.8×1.93
JTk－1.2	1	1.2	1		24	25	17	150	350	560	620	1.8 2.2	28		2419	4980/	4.5×3.8×1.6
2JTPB－1.2	2	1.2	0.8	0.882	30	20	20	98	235	380		1.84 2.5	24	1000	3463.5	8000/	5.4×4.7×2.23
			1	1.082				133	305	486					3585.5	8600/	5.82×4.81×2.23
JTPB－1.2	1	1.2	1		30	30	20	133	305	486		1.84 2.5	24		3026.8	7530/5550	4.8×4.76×2.23
			1.2					164	376	593					3128.8	/5700	5×4.76×2.23
2JTPB－1.6	2	1.6	0.9	0.978	45	30	24.5	120	290	470		2.45 3.06 4	20		3687.9	12630/12860 13100/13340	6.67×4.73×2.25
			1.2	1.278				177	405	645							7.28×4.73×2.25
JTPB－1.6	1	1.6	1.2		45	45	24.5	177	405	645		2.45 3.06 4	20		3618.9	12230/10540	5.9×5.3×2.25
			1.5					230	550	790					3875.9	11500/10940	6.2×5.3×2.25
JYB－2	1	2	1.5		60	60	24.5	306	669	1044		3	无极调速		6250	23000/	6.19×4.6×2.83
															3020.8	13820/	5.43×3.77×1.26
JYB－1.6	1	1.6	1.2		45	45	24.5	177	405	645		3			2433.5	9880/	4.85×3.36×1
JYB－1.2	1	1.2	1		30	30	20	133	305	486		2.5					

注：旋转部分变位质量和机器质量一栏中斜线下面数值配行星减速器。

表 47-23 中信重型机械公司生产的 JK/E 型绳缠绕式提升机技术参数

序号	型 号	图号	主要技术参数						
			钢绳最大静张力/kN	钢绳最大静张力差/kN	钢绳最大直径/mm	最大提升速度/m·s⁻¹	最大提升高度/m 绳槽/木衬	机器质量（不含电动机）/kg	机器旋转部分质量（不含电动机）/kg
1	JK－2/20E30	S261	58.84	58.84	24.5	5.11	996/1044	24490 绳槽 23358 木衬 23014 整体	6600 7442
2	JK－2.5/20E30	S262	88.26	88.26	31	4.78	1253/1324	38459 绳槽 37841 木衬 36435 整体	13679 13317
3	2JK－2/20E30	S265	58.84	39.23	24.5	5.11	573/628	31406 绳槽 30230 木衬	9740 10021
4	2JK－2.5/11.5E	S266	58.84	53.94	31	8.3	700/745	42259 绳槽 40447 木衬	13707
5	2JK－2.5/20E30	S267				4.78		42096 绳槽 40314 木衬	13695 13675
6	2JK－3/11.5A	S268	127.5	78.45	37	9.97	875/955	60300 绳槽 57080 木衬	21690
7	2JK－3/20A30	S269				5.73		58715 绳槽 55502 木衬	22588 22336
8	2JK－3.5/11.5E	S270	166.7	112.78	43	11.6	648/690	75470 绳槽 74546 木衬	26171
9	2JK－3.5/20E	S271				6.09		75435 绳槽 74511 木衬	26526

47.8.2 多绳摩擦式提升机

多绳摩擦式提升机的技术参数分别见表 47-24 和表 47-25。

落地式多绳摩擦式提升机的技术参数分别见表 47-26 和表 47-27。

表 47-24 上海冶金矿山机械厂生产的 JKD 多绳摩擦式提升机技术参数

名 称		型 号								
		JKD－1.85×4	JKD－2×4	JKD－2.25×4	JKD－2.8×4	JKD－2.8×6	JKD－3.25×4	JKD－4×4	JKD－4×6	JKD_2－4×6
主导轮直径/m		1.85	2	2.25	2.8	2.8	3.25	4	4	4
钢绳根数/根		4	4	4	44	6	4	4	6	6
钢绳最大静张力差/kN	带导向轮			65	100	140	130	180	200	270
	无导向轮	65	65	70						
钢绳最大静张力/kN	带导向轮			215	335	485	450	700	950	1030
	无导向轮	220	250	310						
钢绳最大直径/mm	带导向轮			22	28	28	32	39.5	39.5	39.5
	无导向轮	23	24	28						
钢绳间距/mm		200	200	200	250	250	300	300	300	300
最大提升速度/m·s⁻¹		7.78	10	10	10	11.95	14	12	11.75	14
导向轮直径/m				2	2.5	2.5	3	3.2	3.2	3.2
质量(不包括电器)/t		17.4				50		72	91	

表 47-25 山西富升机器制造公司生产的 JKM 塔式多绳摩擦式提升机技术参数

产品型号	摩擦轮直径/m	钢丝绳						最大提升速度/m·s^{-1}	减速器速比	导向轮直径/m	导向轮变位质量/t	旋转部分变位质量(除电机、导向轮)/t	主机质量(除电机和电控)/t	外形尺寸($L\times W\times H$)/m×m×m	
		最大直径/mm	数量/根	最大静张力/kN		最大静张力差/kN									
				钢丝绳公称抗拉强度		摩擦系数									
				1670 Pa	1770 Pa	0.2	0.25								
JKM-1.85×4Ⅰ	1.85	20	4	150	160	50	60	200	10	7.35 10.5 11.2	1.85	1	5.8	24	6.6×6.5×2
JKM-2.25×4Ⅰ	2.25	24		210	230	65	80				2	1.39	6.5	26	6.6×6.5×2.23
JKM-2.6×4Ⅰ	2.6	28		330	340	100	140	250	15		2.5	2.0	7.6	45	7.5×8.5×2.3
JKM-2.8×4Ⅰ	2.8	30		330	340	100	140				2.5	2.48	9.1	51	7.5×8.5×2.65
JKM-2.8×6Ⅰ	2.8	30	6	490	510	140	180				2.5	2.97	12.3	66.5	8×8.5×2.65
JKM-3×4Ⅰ	3	32	4	450	450	140	180				3	2.6	11	59	8.5×8.9×2.8
JKM-3×6Ⅰ	3	32	6	650	670	180	220				3	3.18	14.8	73	9×8.9×2.8
JKM-3.25×4Ⅰ	3.25	36	4	520	520	140	180				3.25	2.72	13.4	70	8.9×8.9×3
JKM-2.8×4Ⅲ	2.8	30		330	340	100	140		16		2.5	2.48	7.9	45	7×8.5×2.65
JKM-2.8×6Ⅲ	2.8	30	6	490	510	140	180				2.5	3.3	8.6	60	7.5×8.5×2.65
JKM-3×4Ⅲ	3	32	4	450	450	140	180	300			3	2.6	11	54	7.5×8.5×2.8
JKM-3×6Ⅲ	3	32	6	650	670	180	220				3	3.18	14.8	69	8×8.5×2.8
JKM-3.25×4Ⅲ	3.25	36	4	520	520	140	180				3.25	2.72	13.4	63	7.7×8.9×3
JKM-3.5×4Ⅲ	3.5	38		570	590	180	220				3.5	3.2	14.6	78	7.7×9×3.2
JKM-3.5×6Ⅲ	3.5	38	6	820	860	220	270				3.5	3.5	15	98	8×9×3.2
JKM-4×4Ⅲ	4	44	4	770	800	220	270				4	4.1	18.5	91	8×9×3.7
JKM-4×6Ⅲ	4	44	6	1100	1200	270	340				4	4.5	21.5	115	9×9×3.7
JKM-4.5×4Ⅲ	4.5	50	4	960	980	270	340				4.5	6.6	22.8	118	10.5×9.5×3.9
JKM-4.5×6Ⅲ	4.5	50	6	1350	1450	340	440				4.5	7.5	26	155	12×9.5×3.9
JKM-5×4Ⅲ	5	54	4	1130	1200	340	440				5	7.8	26.2	145.5	
JKM-5×6Ⅳ	5	54	6	1700	1800	440	540				5	7.8	30.1	224.6	

表 47-26 JKMD 型落地式多绳提升机技术参数

机器型号	主导轮直径/m	天轮直径/m	钢丝绳				最大提升速度/m·s^{-1}	钢丝绳仰角/(°)
			最大静张力/kN	最大静张力差/kN	最大直径/mm	间距/mm		
JKMD－2.25×2	2.25	2.25	105	25	22	300	10	50～90
JKMD－2.8×2	2.8	2.8	165	45	28	300	10	50～90
JKMD－2.8×4	2.8	2.8	335	95	28	300	10	50～90
JKMD－3.5×2	3.5	3.5	265	70	35	300	10	50～90
JKMD－3.5×4	3.5	3.5	525	140	35	300	13	50～90
JKMD－4×2	4	4	340	95	39.5	350	12	50～90
JKMD－4×4	4	4	630	180	39.5	350	14	50～90
JKMD－4.5×4	4.5	4.5	900	220	45	350	14	50～90
JKMD－5×4	5	5	1070	270	50	350	14	50～90
JKMD－5.5×4	5.5	5.5	1300	340	55	350	14	50～90
JKMD－6×4	6	6	1570	420	57	350	14	50～90

表 47-27 山西富升机器制造公司生产的 JKMD 落地式多绳摩擦式提升机的技术参数

产品型号	摩擦轮直径/m	钢丝绳						间距/mm	最大提升速度/m·s^{-1}	减速器速比	天轮直径/m	天轮变位质量/t	旋转部分变位质量(除电机、天轮)/t	主机质量(除电机和电控)/t	外形尺寸($L\times W\times H$)/m×m×m
		最大直径/mm	数量/根	最大静张力/kN		最大静张力差/kN									
				钢丝绳公称抗拉强度		摩擦系数									
				1670Pa	1770Pa	0.2	0.25								
JKMD－1.85×4Ⅰ	1.85	20	4	150	160	45	50	250	10	7.35 10.5 11.2	1.85	2×2	5.8	42	7.5×7×2
JKMD－2.25×2Ⅰ	2.25	24	2	105	115	25	40				2.25	1.2×2	4.83	38.5	7×6.9×2.23
JKMD－2.25×4Ⅰ	2.25	24	4	210	230	65	80				2.25	2.3×2	6.5	45	6.9×7.2×2.23
JKMD－2.6×2Ⅰ	2.6	28	2	165	170	50	60	300	15		2.6	2.6×2	8	40.7	7×7×2.3
JKMD－2.6×4Ⅰ	2.6	28	4	330	340	100	140				2.6	3.4×2	8.3	61	8×8.5×2.3
JKMD－2.8×4Ⅰ	2.8	30		330	340	100	140				2.8	4.1×2	11	71	8.5×9×2.65
JKMD－3×2Ⅰ	3	32	2	220	220	70	80				3	2.8×2	8.6	62.3	8.5×9×2.8
JKMD－3×4Ⅰ	3	32	4	450	450	140	180				3	5.8×2	17.5	87	9.2×9×2.8
JKMD－2.8×4Ⅲ	2.8	30		330	340	100	140				2.8	4.1×2	8.2	60	7.3×9×2.65
JKMD－3×2Ⅲ	3	32	2	220	220	70	80				3	2.8×2	7.2	45.4	7.5×9×2.8
JKMD－3×4Ⅲ	3	32	4	450	450	140	180				3	4.5×2	11.5	74.5	8.1×9×2.8
JKMD－3.5×4Ⅲ	3.5	38		570	590	180	220				3.5	6.25×2	16.5	91	8.5×10×3.2
JKMD－4×2Ⅲ	4	44	2	380	400	110	140	350	16		4	3.7×2	12	72	8.5×10×3.7
JKMD－4×4Ⅲ	4	44	4	770	800	220	270				4	7.75×2	22.1	120	9.2×10×3.7
JKMD－4.5×4Ⅲ	4.5	50		960	980	270	340				4.5	9.25×2	32	165	10.5×10×3.9
JKMD－5×4Ⅲ	5	54		1130	1200	340	440				5	11.3×2	36.5	189.5	10.5×10×3.9
JKMD－5.5×4Ⅳ	5.5	60		1400	1490	440	540				5.5	14.3×2	41.5	264.3	11×10.5×4.2
JKMD－6×4Ⅳ	6	64	4	1600	1700	440	540				6	18.5×2	47.8	317	11×10.5×4.5

47.9 缠绕式提升机与井口的相对位置

在设计提升设备相对井筒的布置位置时，必须考虑勿使提升机房的基础与井架斜撑的基础相接触，否则斜撑的振动会导致提升机基础的破坏。

提升机距井筒的距离，应使钢丝绳与水平线所成的倾角不小于 30°，并使钢丝绳的下弦不致触及提升机的机座，但是提升机与井筒相距太远也不适宜，因为这样会加大钢丝绳的弦长，从而加大弦的横向振动，可能导致钢丝绳从天轮槽中跳出以及钢丝绳中产生附加应力。

提升机布置地点的选择，主要取决于地面建筑物的总布置，地面运输系统的简化和提升容器的卸载方式，所有这些问题在编制矿井建筑的技术设计中总体解决。在实际应用中，对于普通罐笼提升，提升机房多位于重车运行方向的对侧；箕斗提升时，提升机房位于卸载方向的对侧；斜井提升时，提升机房都是位于井口的对侧。

井架上的天轮，根据提升机的形式、容器在井筒中的布置以及提升机房的设置地点，可以装在同一垂直平面上（见图 47-14（a）），也可装在同一水平轴线上（见图 47-14（b））或者安装在不同平面上。

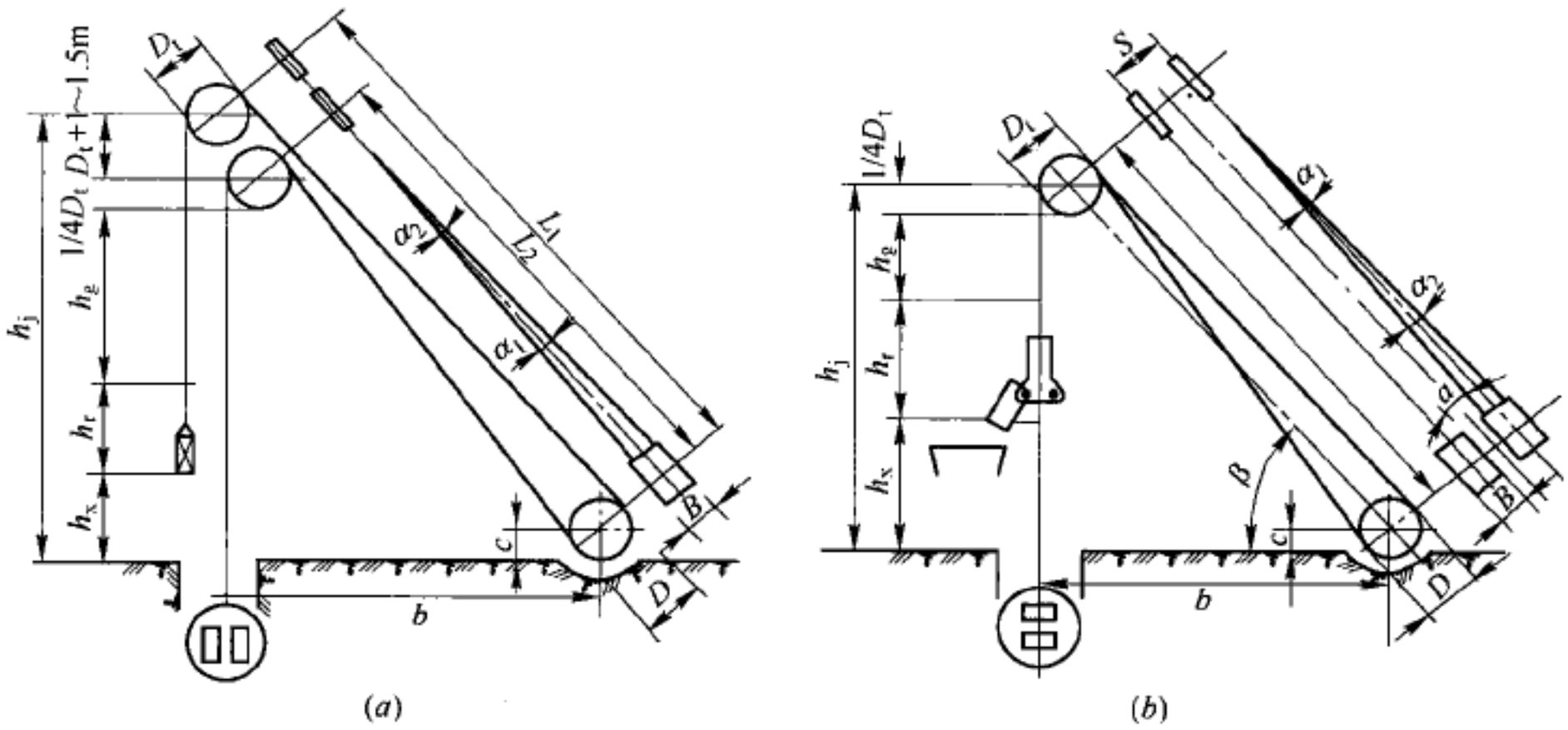


图 47-14 提升机与井筒的相对位置

（a）单卷筒提升机；（b）双卷筒提升机

提升机安装地点确定之后，其具体位置由下列因素决定：

（1）井架高度（井口地面至天轮轴）；

（2）卷筒中心至井筒提升机中心线间的水平距离；

（3）钢丝绳弦长；

（4）钢丝绳偏角；

（5）钢丝绳仰角。

47.9.1 井架高度

井架高度 h_j 如图 47-14 所示，是指从井口水平到最上面天轮轴线间的垂直距离。

若两天轮位于同一水平轴线上时（见图 47-14（b））：

对于罐笼提升：

$$h_j = h_r + h_g + 1/4D_t \tag{47-43}$$

对于箕斗提升：

$$h_j = h_x + h_r + h_g + 1/4D_t \tag{47-44}$$

式中 h_j——井架高度，m；

h_r——容器高度，m，指容器底部至连接装置最上面一个绳卡间的距离；

h_g——过卷高度，m，指容器由正常卸载位置提到连接装置最上面一个绳卡与天轮轮缘接触时，或者容器本身与井架构件相接触时所走的距离，根据行业安全规程规定，对于罐笼提升：当提升速度 $v_m \leqslant 3$ m/s 时，$h_g \geqslant 4$ m；当提升速度 $v_m > 3$ m/s 时，$h_g \geqslant 6$ m，对于箕斗提升：$h_g \geqslant 2.5$ m；

h_x——由井口水平面到位于卸载位置的容器底座的高度，m，对于罐笼提升：一般来说 $h_x = 0$；对于箕斗提升：$h_x = 15 \sim 25$ m；

$1/4D_t$——附加距离，m，为提升容器最上端绳卡将要与天轮轮缘相接触时的位置至天轮水平轴线间的距离。

若两天轮位于同一垂直平面内（见图 47-14*a*），在井架高度计算式 47-43 和式 47-44 中还需增加 $D_t + 1 \sim 1.5$ m。此处 1 ~ 1.5 m 为两天轮之间近似垂直距离。

47.9.2 卷筒中心至井筒中心线间的水平距离

如图 47-14*b* 所示，卷筒中心至井筒中心线间的水平距离 b 的大小主要应使提升机房的基础不与井架斜撑的基础相接触。若二者接触，用于井架斜撑的振动，可能引起提升机房以及提升机基础的损坏。为避免上述现象的产生，其最小距离应满足下式要求：

$$b_{min} = 0.6h_j + 3.5 + D \tag{47-45}$$

在设计时，取 $b \geqslant b_{min}$，一般为 20 ~ 30 m。

47.9.3 钢丝绳弦长

钢丝绳弦长 L 为钢丝绳离开天轮时的接触点到钢丝绳与卷筒的接触点间的距离。在实际计算中，采用天轮轴线与卷筒轴线间的距离。

根据图 47-14*b* 所示的布置，钢丝绳弦长为：

$$L = \sqrt{(b - D_t/2)^2 + (h_j - c)^2} \tag{47-46}$$

根据图 47-14*a* 所示的布置，钢丝绳弦长为：

$$L_1 = \sqrt{(b + s/2 - D_t/2)^2 + (h_j - c)^2} \tag{47-47}$$

$$L_2 = \sqrt{(b + s/2 - D_t/2)^2 + [h_j - D_t - (1 \sim 1.5) - c]^2} \tag{47-48}$$

式中 c——卷筒中心线高出井口水平的距离，m，此值与提升机构造、安装状态、地形和土壤情况有关，一般 $c = 1$ m；

s——两容器轴线之间的距离，m。

一般应使弦长不超过 60 m，因为钢丝绳在运行中发生振动，弦长过长有跳出绳槽的危险。当弦长超过 60 m 时，为了减小钢丝绳颤动，可在绳弦中部设置托轮。

47.9.4 钢丝绳偏角

钢丝绳偏角 α 是指钢丝绳弦与天轮平面所成的角度，其值不应大于 1°30′。偏角的限制主要是防止钢丝绳与天轮轮缘彼此磨损。当钢丝绳作多层缠绕时，宜取 1°10′左右，以改善钢丝绳缠绕状况。偏角有两个：外偏角 α_1 和内偏角 α_2。

对于双卷筒提升机单层缠绕(见图47-14b):

$$\tan\alpha_1 = \frac{b_c - \frac{s_t - a}{2} - 3(d+\varepsilon)}{L} \tag{47-49}$$

$$\tan\alpha_2 = \frac{\frac{s_t - a}{2} - \left[b_c - \left(\frac{h + L_s}{\pi D} + 3\right)(d+\varepsilon)\right]}{L} \tag{47-50}$$

式中 b_c——卷筒绕绳工作面的宽度,m;

a——两卷筒内缘间距离,m;

s_t——两天轮间距离,m;

3——摩擦圈数(一般推荐值);

d——钢丝绳直径,mm;

ε——钢丝绳圈间距离,mm;为避免钢丝绳缠绕时挤压和摩擦,一般取 $\varepsilon = 2 \sim 3$ mm。

对于双卷筒提升机多层缠绕,可能的最大偏角 α_1、α_2 为:

$$\tan\alpha_1 = \frac{b_c - \frac{s_t - a}{2}}{L} \tag{47-51}$$

$$\tan\alpha_2 = \frac{\frac{s_t - a}{2}}{L} \tag{47-52}$$

对于单卷筒提升机作双钩提升时,应检查最大外偏角 α_1。此时,两天轮的垂直平面通过卷筒中心线,故:

$$\tan\alpha_1 = \frac{\frac{b_c}{2} - 3(d+\varepsilon)}{L} \tag{47-53}$$

47.9.5 钢丝绳仰角

钢丝绳弦与水平线所成的仰角 β 受提升机机座的限制,若仰角太小,则钢丝绳将与提升机前座接触。设计时应按提升机规格进行校验。仰角有两个,实际上仅按下出绳卷筒钢丝绳仰角验算。一般 β 不应小于30°,以适应井架建筑的要求。在实际设计工作中按下式近似计算:

$$\tan\beta = \frac{h_j - c}{b - \frac{D_t}{2}} \tag{47-54}$$

上述关于井筒中心与卷筒中心的距离、钢丝绳弦长和钢丝绳仰角的确定方法,以及最后取值是否合理,直接关系着工业场地布置是否紧凑,并且影响提升设备的运行状态,在设计规划时应予以特别重视。

47.10 矿井提升机拖动方式的选择

47.10.1 拖动提升机的电动机类型选择

提升机工作需要起动力矩大、起动平稳、具有调速功能、短时正反转反复工作的拖动装

置。目前应用于提升机拖动的电动机有以下三类：

（1）交流绕线式异步电动机（国内常用型号为 YR、JR 系列）。由于交流接触器的限制，单机运行功率不超过 1000 kW，双机运行功率不超过 2000 kW。

（2）直流他激电动机。功率 800～1250 kW 以下的一般可以选用高速直流电动机带减速器，1250 kW 以上一般都采用低速直流电动机与提升机直联方式驱动（国内为 ZD 系列）。国内直流电动机功率限制在 4000 kW 以下，但目前国内厂家只能供应功率 3000 kW 以下的晶闸管元件。

（3）交流变频调速同步电动机。主要是近十几年来随着电子技术的发展，采用了晶闸管交－交变频装置才使这类交流同步电动机应用于提升机的拖动。一些特大型矿井已引进了数十套国外制造的 3000 kW 以上的交－交变频同步电动机拖动的全套提升设备。目前国内已可以制造这类电动机和电控装置。

47.10.2 各种拖动方式的特点及适用性

47.10.2.1 交流绕线式异步电动机拖动

交流绕线式异步电动机拖动是目前应用最为广泛的拖动方式，主要满足 150 万吨/a 以下矿井主、副井提升的需要。

交流绕线式异步电动机具有结构简单、质量轻、制造方便、运行可靠等特点，与直流电动机相比，价格低，又不需要另外的供电电源变换装置；缺点是调速性能不如直流电动机，调速时电耗大，运行不经济。

交流绕线式异步电动机常用的调速方法有：

（1）改变极对数；

（2）改变供电电源频率，目前用于水泵、风机等小型设备拖动，需加晶闸管变频装置，投资较大；

（3）晶闸管串级调速，目前主要用于通风机，需加晶闸管装置，调速性能好，但启动转矩不大；

（4）转子电路串电阻。

转子电路串电阻调整方法，合理地选择电阻的级数，可以获得较平稳的起动和调速要求，基本上不需要另外的电控装置，因而电机和电控的总投资很少。一般常采用该调速方式。但是从转子电路串电阻方式分析中，可以看到串电阻不可能采用无限多的级，因而提升机起动过程加速是跳跃的，速度调节为有级。在起动和调速时，转子串入的电阻浪费了大量的电能，效率低，串入电阻后电动机的特性变软，特别是低速运行时稳定性差。因此，对于副井提升时，负载变化很大（下放雷管、长材等常需低速运行），不但需要提升，而且要下放重物，此方法不理想。

47.10.2.2 直流电动机拖动

直流拖动具有调速性能好、起动转矩大等特点，因此，在副、主井提升电动机功率大于 2000 kW 时，较多采用直流拖动。直流电动机降低电压起动，调速是最经济、最方便的方法。过去直流电源是通过交流同步电动机－直流发电机机组获得的，占地大、效率低、投资大、控制也不方便。随着晶闸管技术的出现，通过控制晶闸管触发角，就可以无级调节晶闸管整流装置的输出直流电压，从而可以调节直流电动机的转速。晶闸管整流装置已基本上取代了

直流机组供电方式。

直流电动机带晶闸管方式拖动提升机是比较好的拖动方式，具有功率大（达到500 kW）、起动转矩大、起动平稳、调速范围大、调速方便、可以在很低的速度下运行、效率高等优点。

其缺点是：

（1）直流电动机价格高，维护量大，制造困难，因受换向器结构的限制，功率不能更大；

（2）需要专门的整流装置，投资大；

（3）晶闸管装置在工作时会产生高次谐波，对电网有冲击，影响其他电器设备的寿命，为此大多数情况下，需要增加谐波补偿装置，投资也很大；

（4）用晶闸管装置降压调速时，随着晶闸管触发角的减小，功率因数降低。

47.10.2.3 变频同步电动机拖动

直流拖动虽然在调速和控制上优点很多，是交流异步电动机所无法比拟的，但由于结构复杂等原因限制了更大的发展。随着晶闸管交－交变频技术和微机技术的出现，产生了交流无换向器电动机，近十年来国外大型矿井提升机大量采用了这种方式。这种无换向器电动机似乎应归属于同步电动机，从本质上是类似反装直流电动机，转子由晶闸管整流装置供直流电励磁。定子是 3 组晶闸管交－交变频装置分别给三相定子绕组供频率可调的交流电，改变电源的频率就可以改变电动机的转速。其机械特性是一组平行线，因此调速性能超过了直流。交－交变频同步电动机拖动的主要特点是：

（1）由于没有直流电动机的换向器和电刷，结构简单、维修量小、寿命长。质量比直流电动机轻，价格比直流电动机低，轴向尺寸短，而且功率容量基本上不受限制，已达到 7000 kW。

（2）调速范围广，控制方便，可保持较高的效率和功率因数。

（3）交－交变频后的波形接近于正弦波，因而谐波含量很低，一般不需补偿装置。

（4）晶闸管元件数量多，需要的耐压低，但维修量大。

（5）交－交变频装置的投资较大，制造技术要求很高。

47.10.3 拖动方式的选择原则

47.10.3.1 副井提升

根据交流异步电动机的适用范围，单机功率 1000 kW 以下，双机功率 2000 kW 以下，均可满足拖动需要，而且初期投资少，电机电控的总投资不足直流系统的 1/3。但是效率低，电耗要比直流系统多，交流异步电动机起动和控制性能比直流系统差很多。特别是副井提升时，既有空载，又有重载；既要上提，又要下放，情况复杂。因此，在副井提升确定拖动方式时，不仅要考虑初期投资，还要考虑技术上的先进性和可靠性。副井提升机拖动方式确定的原则可考虑以下几点：

（1）功率在 800 kW 以下一般宜选用交流绕线式异步电动机。

（2）功率在 800 kW 以上应选用直流拖动方式，在 1250 kW 以下可采用高速直流电动机连接行星齿轮减速器减速方式，这样虽然传动效率低于直流电动机与提升机直联方式，但高速直流电动机比低速直流电动机价格低得多。因此，800 ~ 1250 kW 之间应进行投资和电耗等方面的综合比较，然后确定。一般还是高速直流投资少。

（3）功率在1250 kW以上，由于减速器的限制应选直联方式。

（4）副井提升电动机所需功率一般不超过2000 kW，即使达到3000 kW国产直流电动机电控也完全可以满足，故在交－交变频没有实现完全国产化、制造成本不能大幅下降之前，不宜选用交－交变频同步机拖动方式，以降低投资。

47.10.3.2 主井提升

与副井提升相比，主井提升品种单一，负载基本不变，一般不需要下放重物，因此主井提升机拖动方式选择的原则可考虑以下几点：

（1）功率2000 kW以下时，一般应选用交流绕线异步电动机。只有在矿井产量较大，功率在2000 kW左右时，按投资和电耗进行全面的比较，如果选直流电动机节省的电费在5～7 a内可与所增加的设备投资相抵，或者矿井有扩建的可能时，可以选用直流电动机配晶闸管供电方式。

（2）功率在2000～3000 kW时，应选用直流电动机，其上限是由国产晶闸管整流装置决定的，今后几年还可能有所提高。

（3）当功率大到国产直流电动机所不能解决时，就需要从国外引进电机电控设备。近十几年交－交变频技术已成熟，故应引进交－交变频同步电动机拖动的提升机。

（4）关于直流与交－交变频设备投资的比较，德国生产提升机电气的几家公司认为2000 kW以上交－交变频投资少于直流，交－交变频有取代直流拖动的趋势。

47.10.3.3 矿井前后期电机选择的原则

许多矿井是多水平同时生产，一般大中型矿山服务年限在几十年以上，但由于井筒深度不同，为完成同样提升量，所需提升速度也不同，即电动机的功率和转速不同。确定拖动方式要考虑以下几点：

（1）交流绕线电动机拖动时，由于调速不方便，并且调速时效率低，电动机价格较低，电动机与提升机是通过减速器相连，更换电动机是可能的，而且在电动机基础设计时就可以为更换留有余地，更换也很方便。否则按后期水平确定的较高提升速度用于初期较浅的水平时，初期电动机投资大，又可能超过允许的提升速度或者是电耗高不经济，故后期应更换电动机。如果前后期开采深度相差不大，速度接近，功率相差也就不大，也可不更换电动机，按后期条件选电动机。副井有两个提升水平时，一般不必更换。

（2）直流电动机拖动时，功率均很大，电动机与提升机为直联，没有联轴器，电动机转子直接装在提升机主轴上，需要统一设计，配套加工，更换电动机相当困难。直流低速电动机均单独设计，没有系列产品，更换的可能性很小。从经济上考虑，1台2000 kW以上电动机价格相当贵，因此，直流拖动时，按后期选电动机的功率和转速，前期通过降低晶闸管的输出电压，达到前期要求的转速和功率。这样，“大马拉小车”问题就不会出现。

电动机拖动，就其电动机本身没有什么大的变化，只是随着电子技术的发展，带来了拖动方式的发展，晶闸管整流、变频技术、微机技术的出现和发展使得提升机拖动功率越来越大，自动化程度越来越高，安全可靠性更好，效率更高。随着交流调速技术的发展，交流拖动会逐渐取代直流拖动。晶闸管交－交变频技术会使交流绕线异步机、同步机成为拖动电动机的主流。

48

选矿设备

48.1 选矿设备概况

从一个典型金矿的选矿工艺过程可以看到，把选矿过程的各工艺设备优化、高效地组合在一起完成预定的矿物加工目的，是一环扣一环的联合体，每个环节都是不可缺少的。主体选别设备在辅助设备支持下的优化匹配可使资源得到充分利用，消耗降到最少，获得经济效益最高。这是选矿科技工作者和企业家所期望的。选矿厂的工艺设备可以粗略地分为粉碎工艺设备、选矿工艺设备、脱水工艺设备、仓储设备以及一些辅助设备。

选矿设备加工的对象是性质差别万千的岩矿物料，因此，选矿设备应适应工况环境，是极为重要的，这是选矿设备技术进步的最大难题。100 多年来选矿设备的进展还远不适应复杂工况的需要，亟待解决。

48.2 粉碎工艺设备

粉碎是固体物料在外力作用下克服物料内聚力，使物料颗粒由大变小的工艺过程，通常采用破碎机械和粉磨机械来完成。粉碎的目的有：均化；解离；粒度分级；增大物料表面积；制备粉体物料。

粉碎工艺和粉碎设备的发展是相互促进、相互依赖的，先进粉碎工艺的要求促进粉碎设备的发展，粉碎设备的进步又使粉碎工艺向前推进。进入 21 世纪后，粉碎工艺的发展是实现多碎少磨、以碎代磨节能的新工艺。为此推动了新型节能粉碎机械发展，如大破碎比高性能参数，大型化粉碎机械在工业生产中应用，低能耗加之自动控制技术的成熟，使粉碎工艺数字化、智能化。所以说，多碎少磨工艺流程智能化、数字化控制是现代化选矿厂粉碎设备与工艺进步的重要标志。

48.2.1 破碎设备

48.2.1.1 破碎设备概述

破碎机械按其结构和用途可进行如表 48-1 所示分类。

选择破碎机主要考虑给料粒度的大小、岩矿物料物理和力学性质、处理能力、要求产品粒度、含 SiO_2 当量值。

48.2.1.2 旋回破碎机

旋回破碎机是由旋转立盘式破碎机发展而成的，第一个旋回破碎机的专利由美国查尔斯－布朗 1878 年申请，并由美国芝加哥盖茨铁工厂于 1881 年售出了第一台，其规格为 250 mm(10 in)。

表 48-1 破碎机械分类

破碎机	粗碎机	粗碎机给料粒度为 600～1300 mm，破碎比通常为 2～4，产品粒度为 160～350 mm；包括旋回破碎机、颚式破碎机、大型锤式破碎机、轮齿式分级破碎机、反击式破碎机
	中碎机	中碎机给料粒度为 100～350 mm，破碎比通常为 3～4，产品粒度为 50～100 mm；包括圆锥破碎机、锤式破碎机、反击式破碎机、颚式破碎机、双腔层压破碎机
	细碎机	细碎机给料粒度为 50～100 mm，破碎比通常为 3～5，产品粒度为 15～25 mm；包括圆锥破碎机、锤式破碎机、反击式破碎机、双腔层压破碎机、辊压式破碎机
	超细碎机	超细碎机给料粒度为 15～50 mm，产品粒度为 3～10 mm，破碎比通常为 4～6；包括双腔层压破碎机、锤式破碎机、高压辊式破碎机

旋回破碎机按排矿方式，可分为侧排矿和中心排矿。前者因易阻塞而不再生产。如按过载保护装置的不同，在工业生产中广泛应用的旋回破碎机有普通型和液压型两种，由于普通型保险作用欠佳，20 世纪 70 年代后，已被液压保护型旋回破碎机所取代。

旋回破碎机的规格用破碎机的给料口宽度、排料口宽度表示，如 1200/180 旋回破碎机，其给料口宽度为 1200 mm，排料口宽度为 180 mm，欧美等国采用给料口宽度和动锥底部直径(in)表示，如 60 – 89 型机，其给料口宽度为 60 in(1524 mm)，动锥底部直径为 89 in(ϕ2260 mm)。

国外生产旋回破碎机的著名厂家有美国的 Fuller、德国的 Krupp、芬兰的 Metso、瑞典的 Sandvik、日本的 Kobe 等公司。

中国沈阳重型机器厂生产的 PXF 底部单缸液压旋回破碎机见图 48-1，性能见表 48-2。芬兰 Metso 是在购进了原美国 Allis – Chaimtr 公司(第一台旋回破碎机生产厂家)股权后向市场推出了 MK – Ⅱ型新型底部单缸旋回破碎机(见图 48-2)。

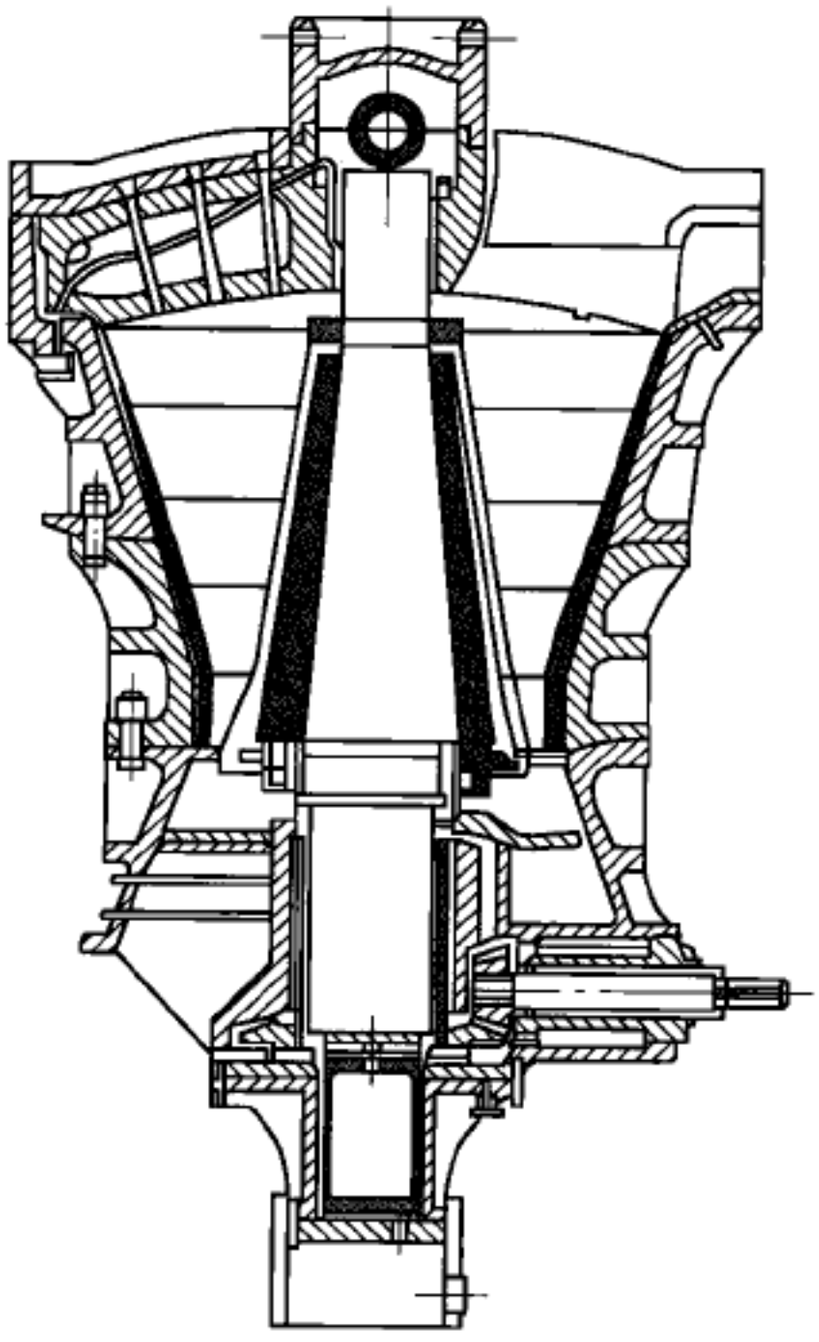


图 48-1 PXF 旋回破碎机

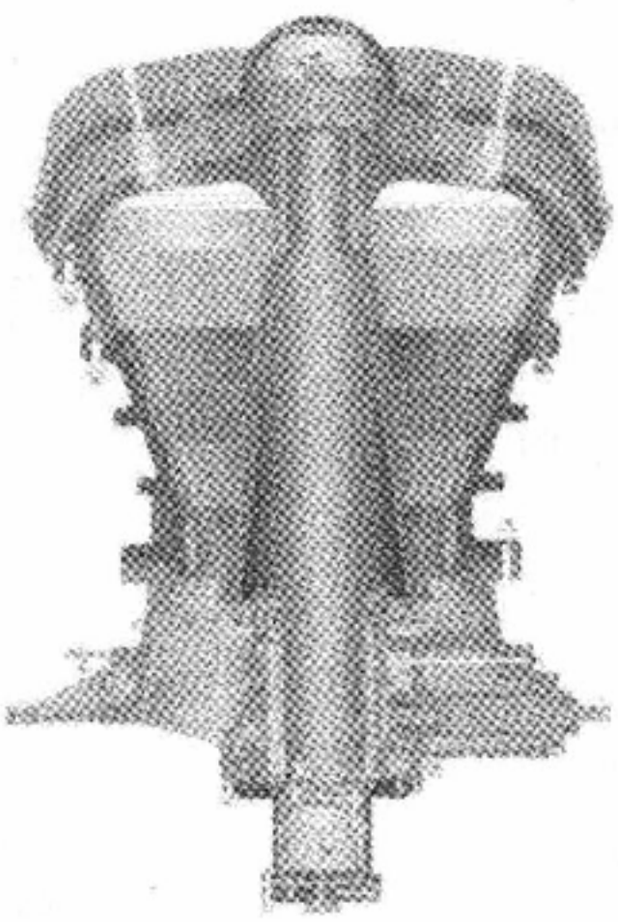


图 48-2 MK – Ⅱ型旋回破碎机

表 48-2 沈阳重型机器厂生产的旋回破碎机性能表

型号规格	给料口尺寸/mm (in)	排矿口尺寸/mm	最大给矿尺寸/mm	产量/t·h⁻¹	破碎锥底部直径/mm (in)	主电机				润滑站规格/L·min⁻¹	冷却水耗量/m²·h⁻¹
						型 号	功率/kW	转速/r·min⁻¹	电压/V		
PXF5474	1372 (54)	152	1150	1740	1880(74)	12/1180	400	490	6000	250	22.5
PXF5484		203		2500	2134(84)	12/1180	500				
PXF6089	1524 (60)	178	1300	3000	2260(89)	118/46-12	500	490	6000	400	39.2
XF60110				4000	2794(110)	500-12	355×2				
XF7293	1829 (72)	178	178	2620	2362(93)	500-20/173	500	295	6000	400	39.2

MK-Ⅱ型旋回破碎机是在原 Superior 型破碎机基础上的改进完善型产品，其主要特点是能良好地控制产品粒度和补偿旋回破碎机衬板磨损造成的排料口变化，破碎腔深，生产能力大，平衡好，振动小，其腔型曲线个性化，可为每一个客户单独设计。旋回式破碎机分为初级型和次级型两大类，其技术性能见表 48-3。

表 48-3 MK-Ⅱ型旋回破碎机主要规格和技术性能指标

规 格	42-65	48-74	54-74	60-89	60-109
给料口尺寸/mm	1065	1220	1370	1525	1525
小齿轮转速/r·min⁻¹	600	600	600	600	514
最大功率/kW	375	450	450	600	1000
总质量/t	119.4	228.6	242.2	387.4	588.1
排料口(开边)尺寸/mm	140~200	140~200	150~200	165~230	175~250
生产能力/t·h⁻¹	1380~1955	2330~3025	2180~2865	3465~4685	4715~6425

48.2.1.3 颚式破碎机

颚式破碎机是应用最为广泛的破碎机械。早在 1858 年 Ei Whitney Black 首先提出了颚式破碎机的原始模型，获得了专利权，并于 1870 年推出了第一台颚式破碎机。它的出现使岩矿物料的破碎由手工进入到机械破碎时代。颚式破碎机的使用至今已有近 140 年的历史，长期工业生产实践和开发研究工作的深入使其结构不断改进，性能参数(运转参数和结构参数)不断提高，已达到较高的完善水平。21 世纪的今天，颚式破碎机已成为十分成熟的岩矿物料用粗碎、中碎破碎机。虽然在近 20 年中小型矿山，特别是中小型铁矿山和其他岩矿物料也采用它用于细碎作业，但效果并不十分理想。笔者认为应将其定义为粗碎机和中碎机是比较合理的。

目前，颚式破碎机应用最为广泛的有两种结构形式：简摆型和复摆型。过去，在大型矿山中多用简摆型颚式破碎机，现在大多数矿山采用各种规格复摆型颚式破碎机，作为矿山第一段粗碎作业设备。

中国生产的颚式破碎机在性能和制造质量方面都有长足的进步，除在国内被广泛应用之外，也有大量产品销于国外，国内生产颚式破碎机的著名厂家有：沈阳重型机器厂、上海建设路桥机械设备有限公司(简称上海建设)、上海多灵沃森机械有限公司(简称上海多灵)、北京跨新粉体工程科技有限公司(简称北京跨新粉体公司)、北京龙旺达机械制造有限公司(简称北京龙旺达机械公司)。

笔者认为颚式破碎机的发展方向是：

（1）向大规格、大尺寸发展。如 Sundvik 和中国上海建设路桥都生产了 1600×2200 大型复摆式破碎机；日本神户开发了一种大规格复摆颚式破碎机，在粉碎过程分析理念方面与其他公司不同，有独到的见解；中国北京矿冶研究院提出动态啮角设计概念，从理论上解决了颚式破碎机的参数优化问题，并开发了动态啮角双曲线腔型颚式破碎机和外动颚式破碎机，在腔型优化设计和在结构上都有所创新。

（2）深入理论研究，进行破碎腔型优化。

（3）全部采用滚动轴承支撑取代滑动轴承，降低能耗。

（4）新型过载保护装置改变了传统的断肘板保护系统，采用液压过载保护和液压调节排料口，提高了颚式破碎机运转性能。

（5）个性化的设计。从岩石力学研究着手，针对具体目标个性化要求进行设计，使之适应性大幅度提高。

（6）提高机械制造和构成元件质量及设计水平，降低噪声，降低了易损件消耗，加大破碎比，降低维护费用。

A GXPE 型高效颚式破碎机

GXPE 型高效颚式破碎机是在 20 世纪 90 年代开发的高效新产品，已被列为国家级重点推广节能产品。该类型破碎机是基于动态啮角新概念而设计的。

动态啮角新概念是对传统破碎机理论的挑战，它的观点是考虑到复摆颚式破碎机动颚运动的复杂摆动，动颚任一点与物料接触后，根据所施加力的向量的变化对破碎效果的影响求出颚式破碎机“动态”的啮角最佳值，依此值设计破碎机破碎腔将尽可能对破碎物料正向施力，减小物料牵连滑动。因而力的作用效果显著提高，既使物料在破碎腔中的能量吸收率提高，又使物料不产生上跳飞溅，使破碎机产量与传统颚式破碎机相比可提高 25%～30%，齿板寿命提高至 1.3～1.5 倍。在相同排料口下，产品粒度大幅度降低。

GXPE 型高效颚式破碎机有负支撑和正支撑两种结构形式，动态啮角设计和双曲面破碎腔型是不可分离的，只有动颚啮角和曲面腔型相匹配，才能获得高效破碎效果。其技术参数见表 48-4，外貌见图 48-3，结构见图 48-4。

表 48-4 KX 系列 GXPE 型高效颚式破碎机技术参数

型 号	进料口尺寸 /mm×mm	最大进料粒度 /mm	排料口调整范围 /mm	处理能力 /t·h^{-1}	电机功率 /kW	质量/kg	外形尺寸 /mm×mm×mm
PE250(A)×400	250×400	210	20～80	10～30	15	3000	1430×1310×1336
PE250×750	250×400	210	15～50	15～40	30/22	56000	1400×1751×1515
PE200×1000	200×1000	170	15～50	15～50	22	6100	1470×1930×1202
PE250×1000	250×1000	210	15～50	15～60	37/30	6345	1530×1964×1380
PE200×1000	250×1200	210	15～50	18～70	45/37	890	1530×2164×1380
PE400×600	400×600	350	40～100	15～40	30	6843	1700×1730×1652
PE500×750	500×750	425	50～100	45～75	55	12500	1956×1918×1920
PE600×900	600×900	480	75～125	50～140	75	165000	2575×2280×2373
PE750×1060	750×1060	630	80～140	70～190	110	27200	2531×2455×2783
PE900×1200	900×1200	750	95～165	150～340	132	50800	3100×2760×3260

注：表中技术参数为北京跨新粉体公司、北京龙旺达机械公司生产的 GXPE 型高效颚式破碎机的技术参数。

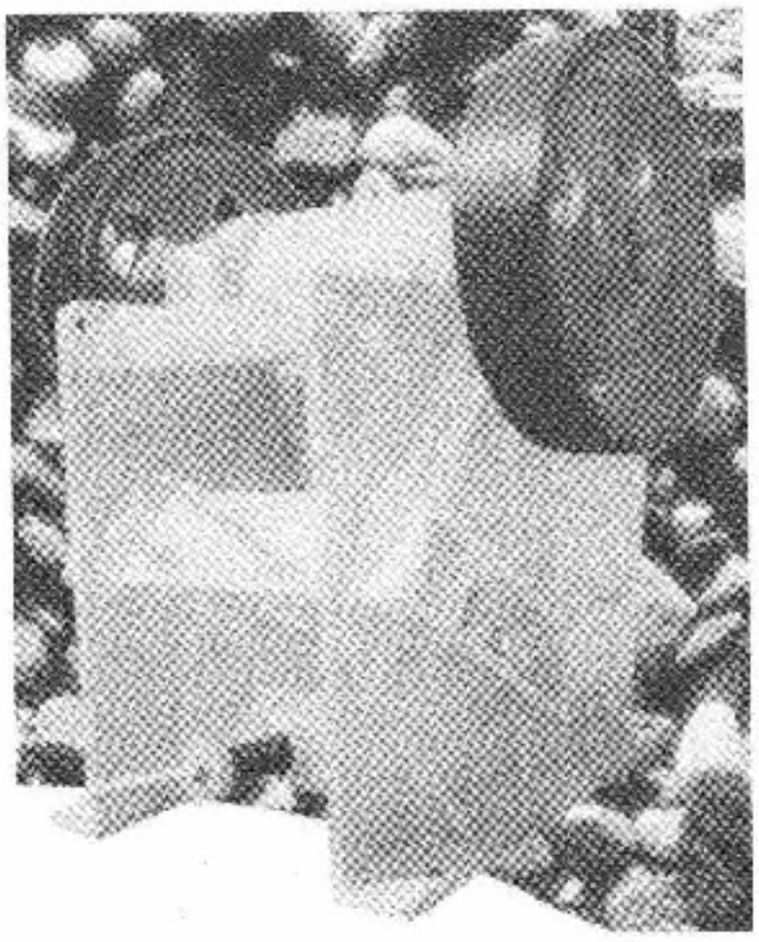


图 48-3 GXPE 型颚式破碎机外貌

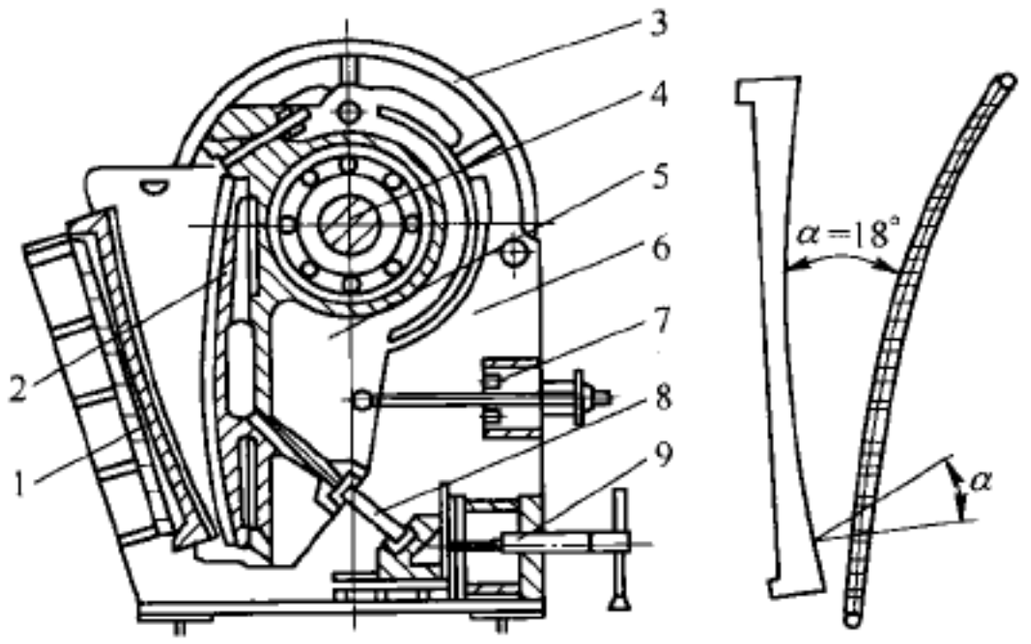


图 48-4 GXPE 型颚式破碎机结构示意图

1—定颚衬板;2—动颚衬板;3—飞轮;4—偏心轴;5—动颚;6—机架;7—拉紧装置;8—肘板;9—调节装置

B 外动颚式破碎机

PEW 系列外动颚式破碎机(简称 PEW 破碎机)是 20 世纪 80 年代由北京矿冶研究总院吸收了国外井下用颚式破碎机的低矮、可拆等特点而研发的新型颚式破碎机。该系列破碎机分为 PEWS 筛分外动颚式破碎机、PEWA 低矮系列和 PEWD 系列大破碎比外动颚式破碎机,其本质是属于单肘板颚式破碎机,国产第一台试验机是在 1990 年由上海多灵机械有限公司试制,于 1994 年通过了部级鉴定。PEW 破碎机(见图 48-5)的固定颚在机器上方,动颚在机器下方,呈倾斜布置,形成了一个倾斜的破碎腔,使得破碎机高度大幅度降低,适用于井下作业破碎坚硬岩矿(350 MPa)物料。PEW 颚式破碎机结构见图 48-6。

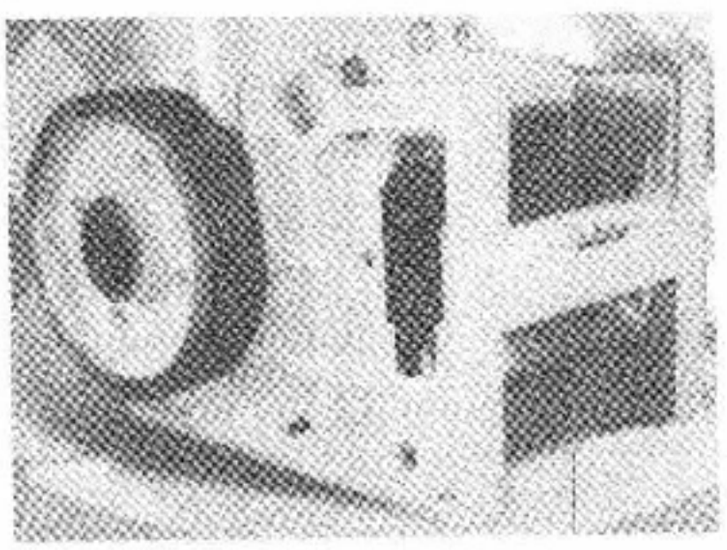


图 48-5 PEW 颚式破碎机外貌

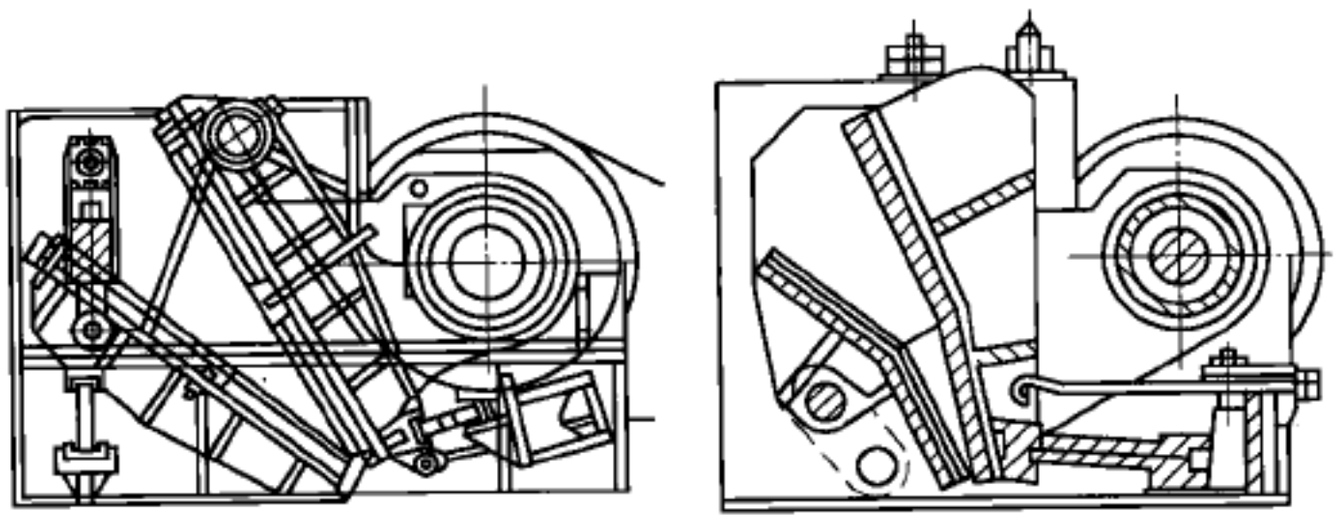


图 48-6 PEW 颚式破碎机结构示意图

PEWS 系列破碎机是在动颚上沿着排料方向设有长条排料口,使合格物料快速排出,酷似筛分机,故称为筛分破碎机,是一个破碎腔与地面倾角最小的破碎机,故同规格破碎机中它的高度最小,所以称为低矮式,是常规颚式破碎机高度的 70%,故适于井下作业空间受到限制的环境。PEWD 采用阶梯折返式破碎腔型,好像一个破碎腔串联,故其破碎比大,从而称为大破碎比外动颚式破碎机,其破碎比最大可达 10 左右,对简化破碎机工艺、降低产品粒度有着优异性能(见表 48-5 和表 48-6)。

破碎机工作时，机外摆杆支撑动颚，通过边衬板在偏心轴驱动下做摇摆运动，正行程时物料破碎，负行程时输送和排出物料。

表 48-5 PEWD 系列颚式破碎机技术参数

型 号	进料口尺寸 /mm × mm	最大进料粒度/mm	排放调整范围/mm	处理能力 /t·h^{-1}	电机功率 /kW	整机质量 /t	外形尺寸 /mm × mm × mm
PA15120	150 × 1200	120	20 ~ 50	14 ~ 23	22 ~ 30	8	1340 × 2100 × 985
PA2560	250 × 600	210	35 ~ 70	14 ~ 24	15 ~ 18.5	3.9	1510 × 1490 × 960
PA2575	250 × 750	210	35 ~ 70	17 ~ 30	18.5 ~ 22	4.8	1516 × 1688 × 987
PA25120	250 × 1200	210	35 ~ 70	25 ~ 28	37	10	1870 × 2522 × 1292
PA4060	400 × 600	340	40 ~ 100	12 ~ 45	30	9.3	2110 × 1972 × 1292
PA4075	400 × 750	340	40 ~ 100	15 ~ 55	37 ~ 45	10.6	2100 × 1972 × 1292
PA40120	400 × 1200	340	40 ~ 100	20 ~ 70	75	15.5	2400 × 2640 × 1630
PA50100	500 × 1000	425	60 ~ 130	35 ~ 100	75	16	2507 × 2442 × 1637
PA6090A	600 × 900	510	120 ~ 190	75 ~ 120	75	18.5	2560 × 2300 × 1654
PA6090B	600 × 900	510	115 ~ 200	70 ~ 125	55 ~ 75	19.5	2560 × 2300 × 1654
PA60135	600 × 1350	510	120 ~ 190	90 ~ 135	75 ~ 90	28	2700 × 2750 × 1700
PA75106	750 × 1060	630	130 ~ 210	110 ~ 180	90	60	3350 × 2650 × 2145
PA75150	750 × 1500	630	130 ~ 210	155 ~ 255	110	42	3630 × 3426 × 2150
PA90120	900 × 1200	750	140 ~ 220	170 ~ 270	110	50.8	3790 × 3126 × 2250
PA100120	1000 × 1200	850	150 ~ 250	190 ~ 300	110	51	3850 × 3126 × 2500
PA120150	1200 × 1500	1020	150 ~ 300	275 ~ 575	160 ~ 200	110	4870 × 3757 × 3176

注：表中数据为北京矿冶研究总院生产的 PEWD 系列颚式破碎机技术参数。

表 48-6 PEWA 系列颚式破碎机技术参数

型 号	进料口尺寸 /mm	最大进料粒度/mm	排放调整范围/mm	处理能力 /t·h^{-1}	电机功率 /kW	整机质量 /t	外形尺寸 /mm × mm × mm
PD15120	150 ~ 1200	120	7 ~ 30	7 ~ 20	30	8.5	1340 × 2100 × 985
PD2560	250 ~ 600	210	7 ~ 40	2.4 ~ 16	15 ~ 18.5	3.9	1510 × 1490 × 960
PD2575	250 ~ 750	210	7 ~ 40	3 ~ 20	18.5 ~ 22	4.8	1516 × 1688 × 987
PD25120	250 ~ 1200	210	7 ~ 40	4.5 ~ 30	37	10	1870 × 2522 × 1292
PD4060	400 ~ 600	340	10 ~ 50	4 ~ 113	30	9.3	2110 × 1972 × 1292
PD4075	400 ~ 750	340	10 ~ 50	5 ~ 22	37 ~ 45	10.6	2100 × 2522 × 1292
PD40120	400 ~ 1200	340	10 ~ 50	6.5 ~ 35	75	15.5	2400 × 260 × 1630
PD50100	500 ~ 1000	425	20 ~ 90	25 ~ 48	75	16	2507 × 2442 × 1637
PD6090	600 ~ 900	510	60 ~ 310	35 ~ 80	75	18.5	2630 × 2300 × 1638
PD60135	600 ~ 1350	510	60 ~ 130	45 ~ 100	75 ~ 90	28	2435 × 2300 × 1542
PD75106	750 ~ 1060	630	60 ~ 140	55 ~ 130	90	30	3350 × 2650 × 2145
PD75150	750 ~ 1500	630	60 ~ 140	35 ~ 155	110	42	3630 × 3426 × 2150
PD80140	850 ~ 1400	720	70 ~ 150	75 ~ 145	110	46	3720 × 3326 × 2220
PD90120	900 ~ 1200	750	70 ~ 150	65 ~ 190	110	50.8	3790 × 3126 × 2250

注：1. 排料口尺寸是从动颚齿板齿顶到定颚齿板齿根的距离；

2. 处理能力根据物料粒度、含泥量、含水量、物料硬度、解理特性及给料方式而变化；

3. 给料粒度适中，可以顺利进入破碎腔；

4. 矿石硬度小于 300 MPa（下同）。

5. 表中参数为北京矿冶研究总院生产的 PEWA 系列颚式破碎机技术参数。

PEW 系列破碎机主要特点如下：

（1）高度降低 30%；

（2）齿板寿命可提高 1 倍以上；

（3）处理能力可提高 20%；

（4）单机节能 15%~20%；

(5) 破碎比大。

C 上海建设路桥颚式破碎机

上海建设路桥机械设备有限公司(简称上海建设)是中国生产破碎机最大的厂家之一,该公司生产的山宝牌颚式破碎机为国家级名牌产品,远销国外,其技术参数见表 48-7。

表 48-7 上海建设生产的颚式破碎机主要技术参数及外形尺寸

型 号	进料口尺寸/mm × mm	最大进料粒度/mm	排料口调整范围/mm	处理能力/$m^3 \cdot h^{-1}$	偏心轴转速/$r \cdot min^{-1}$	电动机功率/kW	质量/t	外形尺寸/mm								
								a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*
PE - 60 × 100	60 × 100	45	10 ~ 30	0.2 ~ 0.6	470	1.1	0.116	338	190	106	244	223	328	177	34	190
PE - 150 × 250	150 × 250	125	10 ~ 40	0.6 ~ 3	300	5.5	0.81	758	528	300	530	640	875	450	140	480
PE - 250 × 400	250 × 400	210	20 ~ 60	3 ~ 13	300	15	2.8	1315	938	554	890	812	1450	750	220	735
PE - 250 × 500 Ⅰ	250 × 500	210	20 ~ 80	5.7 ~ 31	300	18.5	3.25	1300	972	512	800	812	1500	808	246	705
PE - 250 × 500 Ⅱ	250 × 500	210	20 ~ 80	5.7 ~ 31	300	18.5	3.36	1300	972	512	850	812	1330	800	235	755
PE - 400 × 600	400 × 600	340	40 ~ 100	10 ~ 34	275	30	6.5	1732	1110	636	1105	962	1565	955	255	990
PE - 430 × 600	430 × 600	400	90 ~ 140	35 ~ 60	275	37	6.5	1732	1110	650	1150	827	1725	1060	255	1050
PE - 475 × 1050	475 × 1050	400	90 ~ 140	37.5 ~ 81	275	55	11.7	2184	1624	1126	1230	1193	1980	1100	410	985
PE - 500 × 750	500 × 750	425	50 ~ 100	20 ~ 25	275	5	10.3	1916	1256	820	1270	1200	1890	1370	435	1185
PE - 600 × 750	600 × 750	500	150 ~ 200	50 ~ 100	250	55	12	1916	1256	820	1315	1200	2060	1470	435	1245
PE - 600 × 900	600 × 900	500	65 ~ 160	30 ~ 75	250	55 ~ 75	15.5	1840	1400	960	1540	1515	2305	1590	390	1505
PE - 620 × 900	620 × 900	500	95 ~ 145	31 ~ 70	250	55 ~ 75	14.3	1876	1310	960	1580	1515	2540	1630	500	1475
PE - 670 × 900	670 × 900	520	195 ~ 245	66 ~ 83	250	55 ~ 75	14.8	1876	1310	960	1580	1515	2340	1730	500	1475
PE - 750 × 1060	750 × 1060	630	80 ~ 140	72 ~ 130	250	110	28	2472	1820	1060	2010	1660	2450	1850	530	1980
PE - 800 × 1060	800 × 1060	640	100 ~ 200	85 ~ 143	250	110	30	2556	1780	1060	1970	1660	2610	2010	585	1840
PE - 870 × 1060	870 × 1060	660	200 ~ 260	181 ~ 210	250	110	30.5	2556	1780	1060	1970	1660	2660	2060	585	1840
PE - 900 × 1060	900 × 1060	685	230 ~ 290	100 ~ 250	250	110	31	2556	1780	1060	1970	1660	2690	2090	585	1840
PE - 900 × 1200	900 × 1200	750	95 ~ 165	87 ~ 164	200	110	50	3182	1976	1200	2125	1800	3335	2155	830	2530
PE - 1000 × 1200	1000 × 1200	850	195 ~ 265	197 ~ 214	200	110	51	3182	1976	1200	2125	1800	3435	2255	830	2530
PE - 1200 × 1500	1200 × 1500	1020	150 ~ 300	250 ~ 500	180	160	100.9	3732	1780	1620	2700	2285	4200	2940	970	3480
PEX - 100 × 600	100 × 600	80	7 ~ 21	2 ~ 8	330	7.5	0.9	1660	1400	620	390	410	7850	410	155	345
PEX - 150 × 750	150 × 750	120	18 ~ 48	5 ~ 16	320	15	3.5	1658	1236	790	625	800	1380	740	337	500
PEX - 200 × 1000	200 × 1000	160	20 ~ 55	6.9 ~ 23.8	330	22	6.5	1992	1500	1020	930	900	1530	855	330	850
PEX - 250 × 700	250 × 700	210	25 ~ 60	8 ~ 22	330	22	4.9	1667	1250	770	930	800	1545	855	305	850
PEX - 250 × 1000	250 × 1000	210	25 ~ 60	10 ~ 32	330	30 ~ 37	6.5	1992	1500	1010	930	900	1530	905	330	850
PEX - 250 × 1200	250 × 1200	210	25 ~ 60	13 ~ 38	330	37	7.7	2192	1700	1220	930	1000	1900	965	365	850
PEX - 300 × 1300	300 × 1300	250	20 ~ 90	10 ~ 65	300	75	11	2320	1840	1320	1110	1228	1750	1170	430	930
PEV - 430 × 650	430 × 650	380	40 ~ 100	25 ~ 75	275	45	5.1	1640	1040	630	1230	962	1492	1022	306	1190
PEV - 500 × 900	500 × 900	430	50 ~ 100	31 ~ 69	275	55	10	1854	1284	868	1335	1183	2045	1315	440	1235
PEV - 600 × 900	600 × 900	500	70 ~ 130	53 ~ 106	250	75	13	1912	1392	886	1650	1515	2235	1375	390	1550
PEV - 750 × 1060	750 × 1060	650	80 ~ 140	72 ~ 140	250	110	24.2	2200	1660	1002	1935	1660	2730	1805	552	1885

注:质量不包括电动机。

国内众多生产厂家生产的各种规格颚式破碎机大多采用上海建设的生产图样,但由于

技术能力和制造水平影响产品质量，尚有很多厂家达不到上海建设的技术标准。近几年上海建设向市场推出了1600×2200大型复摆颚式破碎机，已经销往国外，这个设备在国际上也是属于顶级规格的颚式破碎机。

D 上海多灵沃森颚式破碎机

上海多灵沃森机械有限公司（简称上海多灵）是中国颚式破碎机的重要生产厂家，其规格品种齐全，机器设计有独到之处，特别是细碎颚式破碎机更有特色，其中很多产品的动颚采用焊接结构，从根本上克服了铸造动颚下部易断裂的问题，其产品制造水平较高，是中国颚式破碎机生产中的佼佼者，技术参数见表48-8。

表48-8 上海多灵生产的颚式破碎机技术参数

型 号	进料口尺寸/mm		技术参数			
	宽 度	长 度	排料口调整范围/mm	产 量 /t·h^{-1}	电机功率 /kW	单机质量 /t
PEX－100×600	100	600	7～20	3～15	7.5	1.00
PEX－150×750	150	750	10～40	8～35	15	3.00
PEX－200×1000	200	1000	10～40	12～50	22	5.30
PEX－250×750	250	750	15～70	13～50	22	4.50
PEX－250×1000	250	1000	15～70	16～75	30	6.70
PEX－250×1200	250	1200	15～50	20～60	37	8.70

48.2.1.4 分级破碎机

分级破碎机是一种选择性破碎机，种类和形式很多。1978年英国矿山机械发展有限公司（MMD）Allen Parth推出了适用煤炭、焦炭、滑石等抗压强度小于120 MPa的轮齿式分级破碎机，并迅速在煤炭行业得到大量采用，成为煤炭破碎的理想设备。该机定义在物料粗碎和中碎作用，至2007年MMD公司已在世界各地销售约4000台MMD轮齿分级破碎机，该系列破碎机最小规格为300型，最大规格为1500型，1500型破碎机允许给料粒度为1500 mm，产品粒度为－350 mm，处理能力为10000～14000 t/h，是世界上最大的破碎机。进入21世纪后，世界上和中国一些著名破碎机制造厂商也都推出了不同规格的分级破碎机。如美国Ponnsylvania的Mclanahan公司，德国Krupp公司，丹麦Smitsh公司，澳大利亚Abon，Schenck公司和中国的山东矿机集团莱芜煤机、郑州长城冶金矿山机械厂、上海建设路桥机械设备有限公司、洛阳矿山机械工程设计研究院（洛阳矿机）、山东矿机集团股份有限公司（山东矿机）、北京跨新粉体工程科技有限公司也都开发了轮齿分级破碎机，国内生产厂家的产品以上海建设路桥、洛阳矿机和北京跨新粉体工程科技有限公司产品设计、制造和装备水平较高。

北京跨新粉体工程科技有限公司投入很大技术和制造力量，开发适用于中硬以上矿石破碎研究，将机器用于铁矿、铜矿、铅锌矿和钼矿，以及环保工程上。工作原理及其结构如图48-7所示。

分级破碎机的工作原理是依据两个主轴上安装轮（齿板）进行相向或相同的旋转运动，形成剪切和拉伸作用破碎物料。主轴通过驱动装置（单驱动或双驱动）低速转动，物料直接倾倒在整个破碎机顶部空间，不受破碎尺寸的限制，并在两齿间以及与侧壁梳形齿间通过破碎排出，受料口尺寸就是破碎腔尺寸。给料中的合格粒度进入机器后很快被排出，完成筛分和破碎功能，产品粒度匀整。产品可根据用户需要装设破碎机，使产品粒度被第二次匀整。

分级轮齿式破碎机适用于石灰石、花岗岩、铁矿、煤炭等各种物料的粗碎和二次破碎需

要,低矮式的机架和非常紧凑而简单的结构,使整机质量比同产量其他类型破碎机轻1/2~1/3,是移动、半移动式筛分破碎站首选产品。本产品的每个系列有短箱、标准箱和长箱型三种不同规格,以适应不同生产能力的需要,每一种规格又可选用不同类型的轮齿,以适应不同破碎产品粒度需要。双齿辊相向运转使物料破碎并强制排出,不易产生堵塞,特别适用于黏性物料和含水量较高的物料。本产品具有低能耗、低噪声特点,属环保节能型产品。轮齿式分级破碎机性能见表48-9和表48-10。

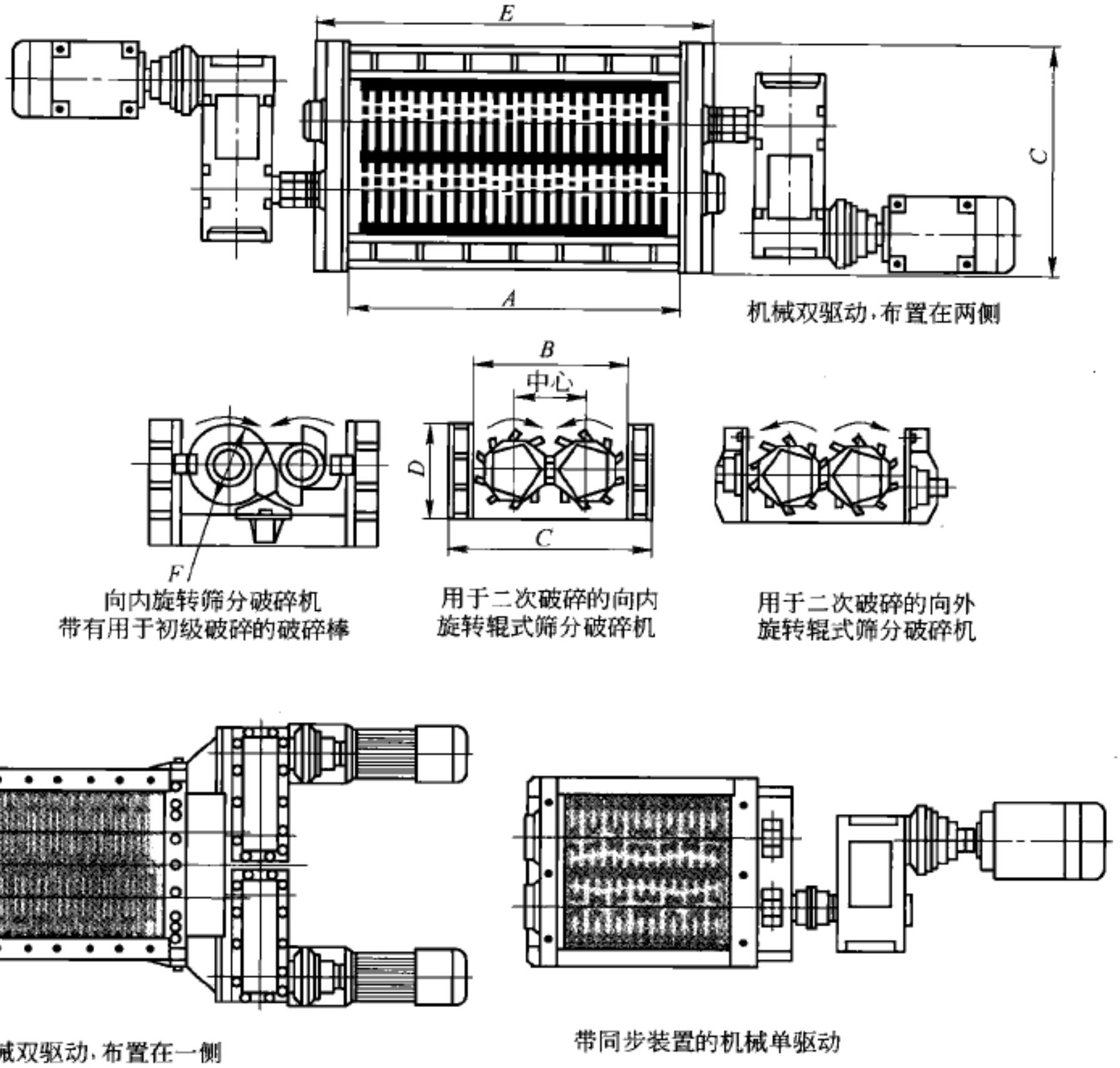


图48-7 分级破碎机及其工作原理

表48-9 北京跨新粉体工程科技有限公司生产的KX系列轮齿式分级破碎机性能

型号规格	破碎物料	入料粒度/mm	出料粒度/mm	生产能力/t·h^{-1}	形 式	破碎齿形式	驱动方式	驱动功率/kW	质量/t
2PGS500	煤、石灰石、页岩	250~300	45~75	500~800	双辊多齿板	弓形齿板	双驱动	2110	14000
2PGS625	煤、石灰石、页岩	300~500	55~120	800~1200	双辊多盘每盘4齿	弓形齿板齿冠	双驱动	2160	19000
2PGS850	煤、石灰石、页岩	800~1000	250~300	3500	双辊每盘8齿,每盘3齿	带冠带锥齿	单驱动	400	47000
2PGS1000	煤、页岩	1500	800	2000	双辊每盘3齿6盘	齿冠	电动加减速器	336	59000

表 48-10 MMD 型轮齿式高效分级破碎机技术性能

项目名称			500 系列			625 系列			750 系列			1000 系列		1250 系列（含 1150）		1500 系列	
			粗碎		细碎	粗碎		细碎	粗碎		细碎	粗碎		粗碎		粗碎	
最大给料尺寸/mm	三齿四齿以上		656 500		250	830 625		300	1000 750		350	1330 1000		1650 1300		2000 1500	
最大排料尺寸/mm			150～250		25～50	175～350		60～100	175～350		75～125	200～300		200～350		250～400	
生产能力/$t \cdot h^{-1}$			150～1000		100～300	300～2000		200～600	500～2000		300～800	600～2500		1000～6000		4000～14000	
功率/kW			100～150			2×150			300			2×224		2×373		2×515	
箱型			短	标	长	短	标	长	短	标	长	标	长	短	标	短	标
特性尺寸/mm	外形尺寸	*L*	3860	4530	5200	4260	5275	6280	6005	6675	7460	5791	6791	6970	7770	8865	10625
		W	1590	1590	1590	2260	2260	2260	2330	2330	2330	2605	2605	3490	3490	4050	4050
		H	671	671	671	800	800	800	1083	1083	1075	1073	1073	1510	1510	1780	1780
	破碎腔尺寸	*A*	681	1352	2023	1020	2020	3020	1360	2030	3030	2030	3030	2026	2830	3257	4184
		B	1060	1060	1060	1500	1500	1500	1800	1800	1800	2050	2050	2760	2760	2760	3190
中心距/mm			500			625			750			1000		1250		1500	
机器质量/t			7.75～12.50			13.50～15.30			32.00～50.00			55.00		50.00～70.00		112～132	

48.2.1.5 圆锥破碎机

第一台圆锥破碎机是 1920 年前后出现的，有人认为是美国人 Symons 兄弟发明的。圆锥破碎机是在人类生产中的一种必然产物，对于细碎，可以追溯到人类采用石碾和石磨的石器时代。我们把石磨作一变形，上、下盘改为两个锥体重叠，上盘不动，下盘运动，即可视为圆锥破碎机的初型，1917 年英国出版的《选矿工艺》一书中有一类似图片。

第一代圆锥破碎机即为弹簧式 Symons 型圆锥破碎机，一直到 20 世纪 50 年代，没有重大变化。

20 世纪 50 年代初期，美国 Allis－Chalmers 公司推出了 Hydrocone（底部单缸液压型）破碎机，改变了弹簧式 Symons 型圆锥破碎机一统天下的局面。20 世纪 50—60 年代相继出现了顶部单缸、底部单缸、周边多缸液压圆锥破碎机。在这个时期美国 Nordberg 公司推出了改进的弹簧式圆锥破碎机，如旋盘式圆锥破碎机、超重型短头型圆锥破碎机等都属于第二代圆锥破碎机。

20 世纪 60—70 年代由于世界性的能源危机，矿山碎磨节能引起高度重视，大破碎比圆锥破碎机成为产品发展目标。美国 Allis－Chalmers 公司在原液压圆锥破碎机的基础上开发出高能破碎机。

20 世纪 80—90 年代出现了第四代圆锥破碎机，Nordberg HP 型圆锥破碎机、德国 KHD Calibrator 可作为第四代圆锥破碎机的代表。A－C 公司高新破碎机运用了层压破碎原理后，形成 H 系列圆锥破碎机和 AF 液压圆锥破碎机，也可以看作是第四代圆锥破碎机。

20 世纪末期美国 Cedarapids 公司推出的新一代全滚动轴承圆锥破碎机，可以作为第五代圆锥破碎机的代表。俄罗斯推出的惯性圆锥破碎机也属于第五代圆锥破碎机。国外著名破碎机厂商跟进滚动轴承应用技术，推出各种类型滚动轴承圆锥破碎机，如日本神户、美国 Telesmith 和英国 Pigson 公司的产品。

第一代圆锥破碎机，采用偏心套驱动动锥体，大偏心距，低摆频，小驱动功率，因此破碎产品粒度不均匀。排料口调节采用大型螺旋套，调节十分困难。过载保护采用弹簧组，可靠性较差。衬板形状有标准型、中型和短头型，排料粒度控制靠排料口大小。因此产品粒度粗，破碎效果不佳，衬板磨损不均匀。通常设定排料口后，产品中小于设定排料口粒级含量（称为标定排料粒度）仅为 25%~30% 左右。中国许多矿山机械厂，仍在大量生产这种落后型号设备，中国矿山工业和碎石行业仍有数千台陈旧式设备仍在使用中。

中国生产的 Symons 型圆锥破碎机，是采用苏联 20 世纪 50 年代初图样。而苏联图样是根据 30—40 年代美国产品测绘的。由于测绘与原设计之间的差别，苏联降低了图样的质量要求，并采用了代用材料，使得破碎机性能与美国原 Symons 机型存在了较大差距，中国在依照苏联图样加工时，又降低了技术要求，故中国生产的 Symons 圆锥破碎机性能仍未达到美国原机水平。

20 世纪 80 年代，沈阳重型机械集团有限责任公司花费了大量外汇引进了已被淘汰的 Symons 圆锥破碎机技术，生产了新型 Symons 圆锥破碎机，虽然设备性能比老产品有所改进，但由于种种原因，设备质量仍然不能令人满意。

这种类型圆锥破碎机为什么性能不好呢？其原因主要是偏心机构结构落后，机内偏心套部件有两个间隙（直套和锥套），其数值是很大的。破碎机实际工作时闭合边排料口为设定排料口和两个间隙之和，如再考虑衬板铸造不同心，磨损影响就更大了。

第二个原因是破碎机的摆频较低，物料在破碎机中不能确保得到可靠有效的破碎，靠平行带长度不能确保破碎产品粒度均匀。

第三个原因是破碎机电机容量较小，使破碎过程中不能得到足够的能量输入。

第二代圆锥破碎机是将液压技术引进破碎机中，实现了液压调节排料口和过载保护，提高了破碎机使用性能，但产品粒度改善幅度不大。

第三代圆锥破碎机采用两种不同的观点和技术设计来解决第一代破碎机的性能不足。

Allis – Chalmers 公司采用底部单缸液压调节排料口，使排料口调节容易和实现液压过载保护，机器参数采用高摆频、小偏心、大包角、高能量输入，其标定排矿粒度可达 55%~60%。这类破碎机对于含水、含泥物料非常敏感，易堵塞造成停机。其后，运用层压破碎原理和电脑控制运转参数，提高破碎机性能。这种破碎机也属于第三代产品。

中国部分中型矿山机械厂也生产了 ϕ600、ϕ900 旋盘破碎机，用于金矿，效果尚佳。上述的几种机型用于硬岩，其效果是不理想的。

笔者认为第一代产品的致命缺点之一是锥套与直套间隙偏大，这些问题没有得到妥善解决，应被淘汰；第二、三代圆锥破碎机是过渡阶段产品，也不应列为发展目标。

第四代圆锥破碎机最大的特点是主轴采用固定式，因此减少一个滑动轴承间隙。偏心套上移，动锥体便于检修、更换零件。其代表机型为 Nordberg HP 型、KHD Calibrator 圆锥破碎机。其标定排矿粒度可达 60%~70%。第四代产品的 H 系列和 AF 系列液压圆锥破碎机，其性能有较大突破，市场占有一定份额。

第五代圆锥破碎机在结构上有重大改进，全部取消了滑动轴承，采用全滚动轴承结构，主轴为固定式，偏心机件上移直接驱动锥体，消除了偏心轴套和直套间隙，使机器的破碎工作得到强化，标定排矿粒度可达 70%~85%。美国 Cedarapids 公司推出的新一代全滚动轴承交叉轴式液压圆锥破碎机即是代表，该机型主要优点是高摆频、大偏心、充满给矿、大容量

电机、大破碎力，故破碎效果较好，液压调节排料口和液压过载保护，提高了机器的可靠性，该机还采用与其他机型不同的迷宫式密封，破碎效果良好。该型破碎机有六组衬板供选用，只要更换衬板即可得到中碎至超细碎的破碎效果，应得到重视，作为更新换代产品，也是中国圆锥破碎机的发展方向。

A AF 系列圆锥破碎机特点及应用实例

AF 系列圆锥破碎机是日本神户重机厂根据原 A－C 公司技术改进发展的新型圆锥破碎机。传统的圆锥破碎机是通过调整排料口尺寸来控制破碎机产品粒度。例如，欲得到全部小于 30 mm 的产品时，一般应使设定排料口尺寸为 15～17 mm，这是一种单颗粒破碎状态，此时破碎机处理能力也很小。层压破碎原理是借助偏心距（压碎行程）、摆频、层压作用腔型和自动调节排料口，均匀供料而形成的颗粒之间相互破碎作用，充分利用单颗粒破碎时逸散能量，在较大排料口情况下，获得较细的破碎产品。层压工作原理见图 48-8，AF 系列圆锥破碎机的技术参数见表 48-11。

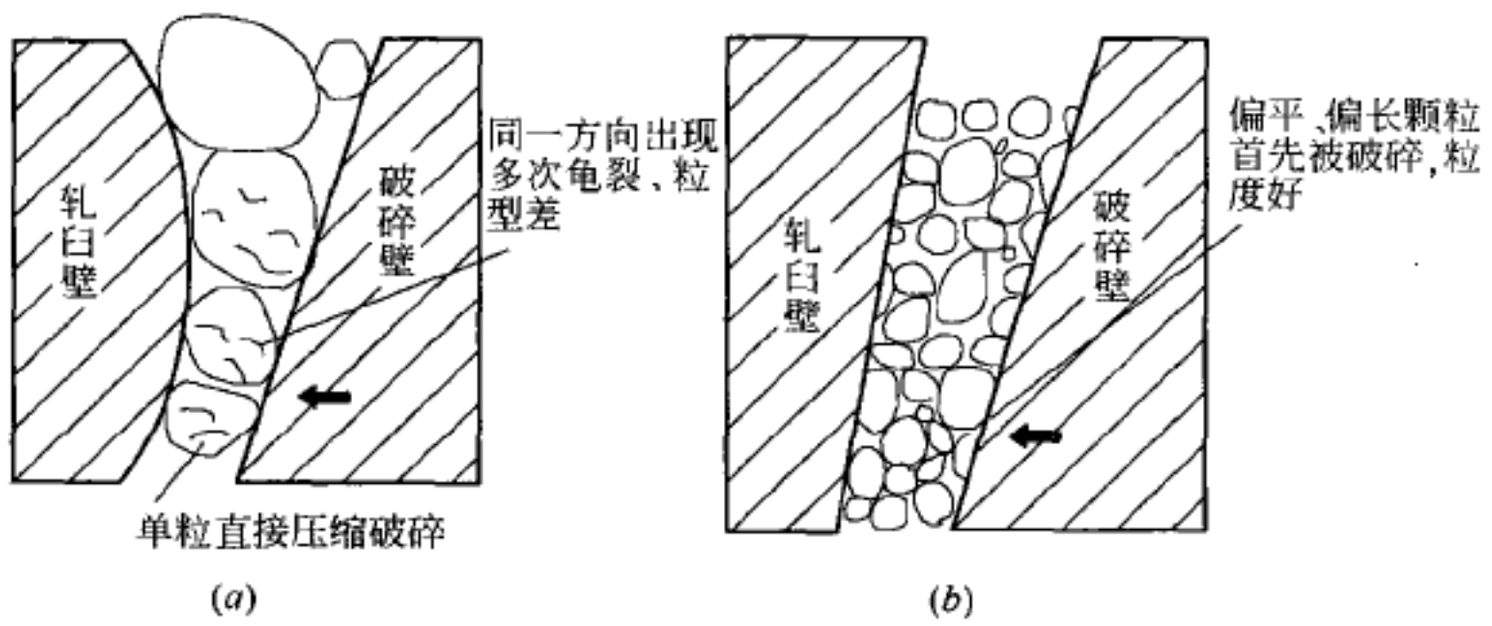


图 48-8 AF 破碎机层压破碎过程示意图

（a）常规破碎；（b）层压破碎

表 48-11 AF 圆锥破碎机的技术性能

规 格	电动机功率/kW	处理能力/t·h^{-1}			已生产台数/台
		20～60 mm	13～40 mm	5～25 mm	
30AF	50～95	30	86	93	55
35AF	75～130	130	136	147	109
36AF	130～220	229	234	254	38
60AF	220～330	398	417	450	10
80AF	370～750	865	405	978	

上海建设与日本神户重机合作生产了 36AF 破碎机，在秦皇岛材料水泥厂用于破碎铁矿物，设计进料为 －40 mm，闭路系统中通过 5 mm 方孔筛，筛下处理能力为 33～36 t/h。AF 破碎机在中国的四川攀枝花、内蒙古、山西，以及马达加斯加、秘鲁等地都有使用。

B H 型液压圆锥破碎机

瑞典 Sandvik 公司推出的 H 型液压圆锥破碎机其结构实质上与原 A－C 公司的Hydrocone 相似，只是在腔型、结构、运转参数方面有所改进。该系列破碎机保留了原 A－C 公司高能式 Hydrocone 的优点，并针对其存在问题，采用了层压破碎原理进行结构和参数优化。H 系列技术参数见表 48-12，H 型液压圆锥破碎机见图 48-9。

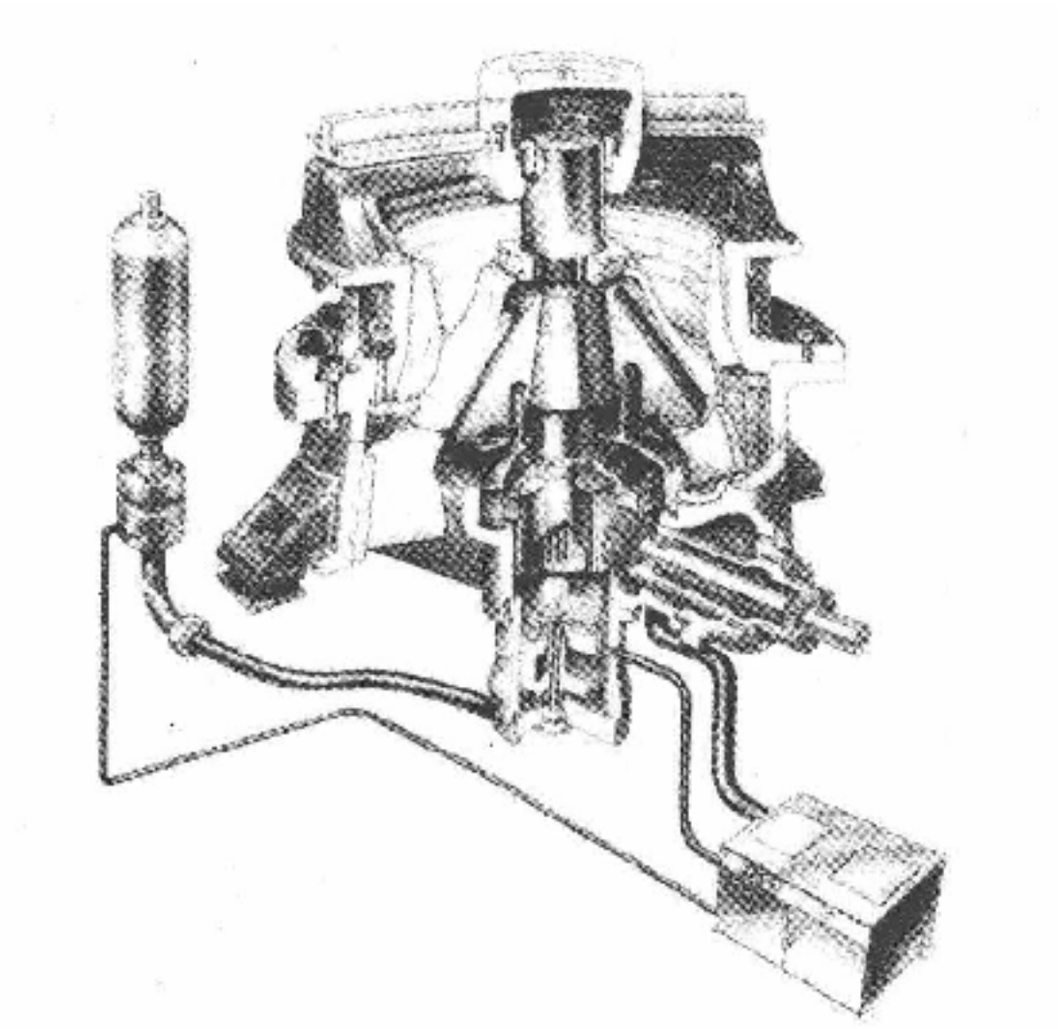


图48-9 H型液压圆锥破碎机

表48-12 H型系列液压圆锥破碎机规格和主要技术参数

规格		H-2000	H-3000	H-4000	H-6000	H-8000
最大电机功率/kW		90	150	220	315	560
最大整机质量/t		3.5	9.2	14.3	23.5	66.5
EF超细	最大给料粒度/mm	18	26	35	55	45
	产品粒度/mm	4.5~5.5	5~56	6~7.5	7~9	8~10
	生产能力(开路)/t·h^{-1}	30~40	70~90	100~125	130~160	200~250
F细	最大给料粒度/mm	38	50	65	75	80
	排料口(闭边)/mm	4~10	6~19	6~19	10~32	10
	生产能力(开路)/t·h^{-1}	20~60	45~135	75~220	130 475	32 290~1040
MF细	最大给料粒度/mm	48	65	80	100	
	排料口(闭边)/mm	4~13	6~22	10~19	10~32	
	生产能力(开路)/t·h^{-1}	25~80	50~155	95~260	125~520	
M中	最大给料粒度/mm	64	90	105	130	16~44
	排料口(闭边)/mm	6~16	10~25	10~29	10~38	325~1370
	生产能力(开路)/t·h^{-1}	25~90	55~190	85~340	110~630	
MC中粗	最大给料粒度/mm		115	140	170	
	排料口(闭边)/mm		10~29	10~32	13~38	
	生产能力(开路)/t·h^{-1}		50~220	75~385	120~605	
C粗	最大给料粒度/mm	90	145	170	210	340
	排料口(闭边)/mm	10~29	10~32	13~38	16~44	25~64
	生产能力(开路)/t·h^{-1}	35~145	55~220	85~390	135~630	395~1760
EC特粗	最大给料粒度/mm		190	210	300	460
	排料口(闭边)/mm		13~33	16~44	19~51	25~70
	生产能力(开路)/t·h^{-1}		65~265	95~460	150~715	350~1950

C HP型圆锥破碎机

HP系列圆锥破碎机具有超越弹簧破碎机和一般液压圆锥破碎机更大优越性，该机采用了偏心轴套绕定轴旋转的独特设计，加强了主轴强度，并为实现大功率破碎创造了条件；同时，通过采用颗粒间层压破碎原理设计的特殊破碎腔及与之相匹配的摆频，显著提高了破

碎机的处理能力、破碎力和破碎比，增加了产品成料的细粒级物料产率，并改善了粒形。该机在发生过铁及瞬时闷车的情况下，液压系统能实现自动排料，保护了破碎机不受损伤。HP 破碎机见图 48-10，HP 系列圆锥破碎机技术参数见表 48-13，美卓矿机诺德伯格破碎机在中国部分金、银矿山的使用情况见表 48-14。

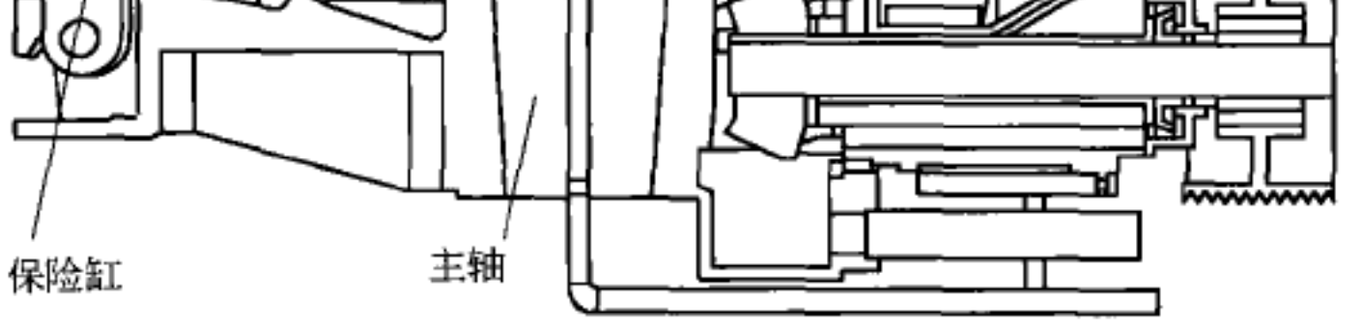


图 48-10 HP 型圆锥破碎机示意图

表 48-13 HP 系列圆锥破碎机技术参数

技术参数			规格			
			HP200	HP300	HP500	HP700
推荐功率/kW			110	200	300	450
小齿轮转速/r·min^{-1}			1120~1230	1020~1120	865~951	832~913
动锥直径/mm			1219	1372	1676	2134
整机质量/t			10.35	14.9	30.0	61.9
不同破碎腔型的给料口、排料口尺寸和生产能力	细	最小给料口/mm	20	24	29	38
		排料口(闭边)/mm	5	5	6	5
		生产能力/t·h^{-1}	73	86	15	263
	中	最小给料口/mm	52	54	58	91
		排料口(闭边)/mm	6	6	10	10
		生产能力/t·h^{-1}	73	86	195	317
	粗	最小给料口/mm	76	80	90	153
		排料口(闭边)/mm	10	10	10	13
		生产能力/t·h^{-1}	91	113	195	363
	细	最小给料口/mm	95	104	130	210
		排料口(闭边)/mm	13	14	16	19
		生产能力/t·h^{-1}	127	154	295	531
	中	最小给料口/mm	125	149	170	264
		排料口(闭边)/mm	16	16	22	25
		生产能力/t·h^{-1}	141	190	363	590
	粗	最小给料口/mm	184	207	297	364
		排料口(闭边)/mm	19~38	19~51	30~51	32~51
		生产能力/t·h^{-1}	163~249	218~340	431~562	680~907

表 48-14 美卓矿机诺德伯格破碎机在中国部分金、银矿山的使用情况

序号	应用矿山	碎矿工艺	破碎设备	规模/t·d⁻¹	细度/mm	用途及效果	交货时间
1	陕西东桐峪金矿	2段1闭路	C63/GP100	600	0~10	替换颚式破碎机和900圆锥破碎机，筛孔15 mm改为10 mm，80% -8 mm，磨机能力提高	1999年
2	河南金渠金矿	2段1闭路	C63/GP100	700	0~10	替换400、600颚式破碎机和900圆锥破碎机，从400 t/d提高到1000 t/d，多碎少磨提高选厂能力	2001年
3	河南桐柏金矿	2段1闭路	C80/GP100	800	0~12		2002年
4	甘肃玛曲金矿	3段1闭路	C80/GP100MF	1000	0~20	替换400、600颚式破碎机和900圆锥破碎机，选厂能力从400 t/d提高到1000 t/d	2001年
5	陕西太白金矿	2段1闭路	C100/HP300	2000	0~12		2005年
6	陕西四方金矿	2段1闭路	C411/HP400	2500	0~14		2003年
7	山东夏甸金矿	2段半	C100/HP300	2500	0~14	受场地限制，用250×1000颚式破碎机处理超过细碎允许的过大块矿	2004年
8	山东黑岚沟金矿	3段1闭路	C80/GP100/GP11F	1500	0~8	改造400×600/250×1000/36″旋盘2段半流程，筛孔12 mm×20 mm改为8 mm×12 mm，2.1 m×2.2 m磨机能力由18 t/d提高到23 t/d，提高27%	2003年
9	内蒙古银都银矿	3段1闭路	C100/GP11F/GP11F	2000	0~12		2004年
10	内蒙古拜仁银矿	3段1闭路	C100/GP11F/GP11F	2000	0~12		2006年
11	维拉斯托银矿	3段1闭路	C100/GP100S/GP11F	2000	0~12		
12	海拉尔铅锌银矿	3段1闭路	C100/GP11F/GP11F	2000	0~12		2006年
13	辽宁排山楼金矿	3段1闭路	HP300细碎	1900	0~9	替换1650单缸液压细碎，72% -12 mm提到80% -6.6 mm，球磨能力提高30%	1999年
14	山东尹格庄金矿	3段2闭路	HP300/HP30	3400	0~10	井下粗碎、中细碎双闭路，设计12h能力2500 t/h，2006年实际达到3400 t/h	1999年
15	山东岭南金矿	3段1闭路	HP400/HP500	7500	0~14	1999年改造1750粗碎配HP400细碎，设计3000 t/d，2004年突破5000 t/d，2006年HP500换到中碎，细碎换成HP500，突破7500 t/d，2460筛孔16 mm×16 mm	1999—2006年
16①	云南大红山铜矿	3段1闭路	HP500/2HP500	10000	0~10	替换2200弹簧圆锥破碎机，筛孔15 mm改为11 mm，球磨能力提高20%左右	2006年

注：破碎设备前的数字为台数，未标数字的为1台。

① 云南大红山铜矿虽然不是贵金属矿，但作为1万t/d的矿山，很有代表意义，故列入表中供参考。

D 美国 Cedarapids 公司 MVP 全滚动轴承液压圆锥破碎机

美国 Cedarapids 公司是美国著名破碎机制造厂家，该公司于20世纪70年代开始生产全滚动轴承液压圆锥破碎机，20世纪90年代推出了最新型 MVP（最有价值型）全滚动轴承式液压圆锥破碎机。

在众多细碎破碎机中，Cedarapids MVP 型圆锥破碎机独树一帜，采用全滚动轴承结构，取代传统的偏心轴套滑动轴承支撑；采用迷宫式密封代替水密封结构，提高了机器可靠性和运转平稳性，降低了动力消耗，其结构如图48-11所示。

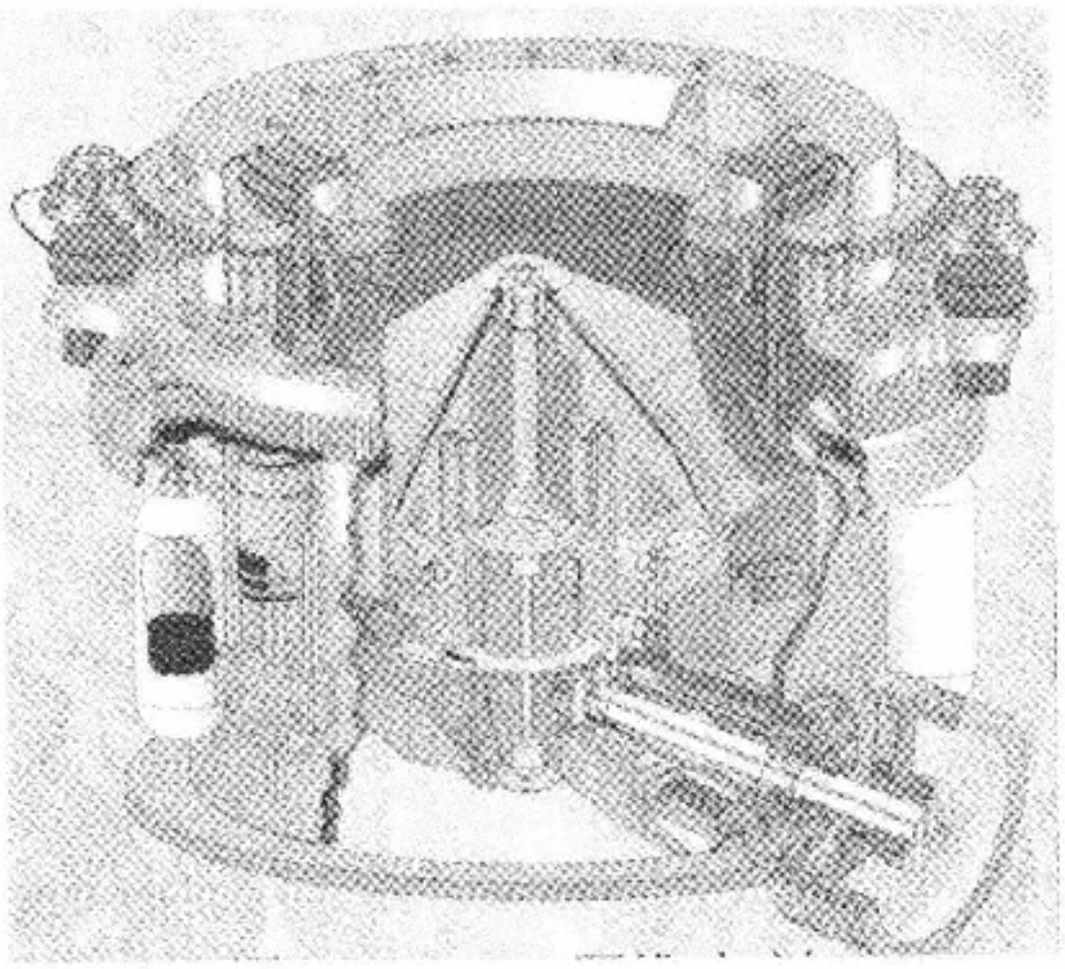


图 48-11 MVP 型圆锥破碎机

MVP 型圆锥破碎机是在原 CLASSC 型和Ⅱ型 Roolercone 基础上推出的最新一代高性能圆锥破碎机。它采用先进破碎型腔技术,以增加其生产能力;加大了破碎比,使用户可以获得更好的输出级配的破碎产品。由于改善了机器工作性能,MVP 破碎机与同规格普通圆锥破碎机相比生产能力可提高35%,开路破碎时其标定产品粒度的含量可提高10%~15%,达80%左右。

先进的破碎型腔技术是由合理的摆动组件、合理的摆频和锥头的角度匹配组成的,这三个因素对于优化圆锥破碎机性能相当重要。

MVP 型破碎机可以实现远距离、微电脑自动调节排料口以及料位自动测量与调节,对于需经常调节排料口的情况是非常方便有效的。Cedarapids MVP 破碎机,调整环与支撑环接触处采用了专利技术,使其调节时非常灵活。

MVP 型圆锥破碎机采用滚动轴承支撑,采用上部偏心机构驱动破碎锥体。破碎锥体采用放置式安装,配重平衡块放置在动力锥体的下部。这种结构的显著特点是:动锥体主轴可承受较大的破碎力,锥体易于取出,便于更换易损件——动锥衬板,改善了润滑系统工作环境,提高了可靠性,实现了顶部检修,改善了检修环境,延长了衬板的使用寿命。

MVP 型圆锥破碎机与传统破碎机相比,有一根本性变化,即采用交叉轴传动,克服了传统圆锥破碎机给料口处行程小所导致的问题,使得物料在进入破碎腔后既可获得足够的压缩行程,又可以使破碎腔中物料分布均匀。也就是说可以获得足够的破碎力和良好的破碎效果。

MVP 型圆锥破碎机采用了更换定锥衬板和动锥衬板方法,可以得到特粗、粗、中、中细、细和超细腔体,以适应不同客户的需要,给用户带来极大的方便。用户可以采用一种机型,并可减少备件数量。

MVP 型圆锥破碎机既可用来进行标准的中碎作业,又可以用于细碎和超细碎作业,是一种较为理想的破碎机。

动锥与偏心套、偏心套与机体间采用迷宫式密封是 MVP 型圆锥破碎机的第二大特点。采用迷宫式密封代替传统圆锥破碎机插入式水密封装置,使破碎机的工作不受高寒地区的

影响。传统圆锥破碎机在高寒地区往往冻结而不能正常工作。圆锥破碎机的第三个特点是采用液压系统调节破碎机排料口和设定破碎力。安全可靠的液压系统有效地实现了破碎机排料口的无级调节,液压系统可以根据破碎物料的力学性质和工艺要求改变破碎力,并可实现机器过载保护,使机器运转率得到很大提高。

此外,在破碎机运转过程中,如遇有意外情况,突然迫使破碎机停止运转。在再次启动时可不必用人工取出停留在破碎腔内物料,只要启动液压系统排出腔内物料,即可使破碎机重新启动,减少了操作人员的劳动强度。

MVP 型圆锥破碎机的第四个特点是专用自贮润滑系统。破碎机在启动前依靠机外的小油泵供油到各润滑点,然后启动破碎机。机器运转正常后,外油路切断,由内供油系统润滑。内置油润滑系统由过滤器、油泵、油温检测仪、警报系统取样管等组成。油泵通过破碎机小齿轴传动,节省了外设润滑系统动力消耗。

MVP 型破碎机为了防止其在空转时,动锥体的跳动对机器造成损伤,在破碎机上安装有防止反转装置,使机器运转平稳,并减少了运转噪声。

MVP 型圆锥破碎机的第六个特点是采用楔形圆盘驱动锥体,这种结构把 80% 的压力转换成破碎力,使得物料在一次通过破碎腔后就产生更多的合格产品。用螺栓连接的配重(平衡重),通过两边推力径向滚动轴获得圆滑平稳运动,有效地减小了振动。MVP 型圆锥破碎机技术参数见表 48-15,产品粒度筛析结果见表 48-16。

表 48-15 MVP 型圆锥破碎机技术参数

排料口尺寸/mm	10	13	16	19	22	25	32	38	44	51	功率/kW
MVP280 额定生产能力/t·h^{-1}	120~150 (109~136)	150~190 (136~172)	170~220 (154~220)	190~250 (172~227)	210~275 (190~249)	230~300 (209~305)	260~335 (236~305)	305~390 (277~355)	323~445 (323~405)	440~490 (400~445)	150
MVP380 额定生产能力/t·h^{-1}	135~170 (123~155)	180~225 (164~205)	220~260 (200~236)	240~360 (250~326)	260~310 (236~252)	275~335 (250~305)	295~380 (368~345)	350~445 (318~405)	405~510 (368~404)	500~560 (453~507)	225
MVP450 额定生产能力/t·h^{-1}	150~200 (136~182)	220~260 (182~236)	245~315 (222~285)	275~360 (250~326)	300~385 (272~349)	320~415 (290~376)	355~450 (321~408)	390~500 (353~453)	445~575 (403~521)	505~645 (458~585)	300
MVP550 额定生产能力t·h^{-1}	200~250 (182~228)	26~330 (237~300)	315~395 (287~359)	360~410 (328~410)	385~485 (350~441)	405~510 (369~464)	450~620 (450~564)	495~620 (450~564)	565~715 (514~651)	645~810 (587~737)	375

表 48-16 产品粒度筛析结果

产品尺寸/mm	排料口尺寸/mm											
	8	10	11	13	16	19	22	25	32	38	44	51
102												100
89											100	95

续表 48-16

产品尺寸/mm	排料口尺寸/mm											
	8	10	11	13	16	19	22	25	32	38	44	51
76										100	95	90
70										98	92	86
64									100	95	88	81
57									97	91	83	74
51								100	94	83	76	65
44							100	98	88	79	66	55
38						100	99	97	80	68	56	45
32					100	98	95	90	70	56	46	38
25				100	99	95	87	79	58	45	36	29
22			100	99	95	88	80	70	48	38	30	25
19		100	97	95	91	83	71	61	40	32	26	21
16		98	94	90	85	73	58	49	34	28	22	18
13	100	96	89	85	75	63	50	42	28	23	19	16
10	91	85	75	69	63	51	42	33	21	17	14	12
8	85	75	65	61	50	43	35	27	19	15	13	10
6.4	74	63	52	50	45	37	29	23	16	13	11	9
4.8	61	51	43	36	33	28	23	19	14	11	9	7
4	51	42	37	31	28	24	19	16	12	10	8	6
2.4	42	35	31	26	24	21	17	13	9	7	5	4
1.7	36	31	26	22	20	18	14	10	8	6	4	3
1.0	29	24	21	17	15	14	10	8	6	4	3	2
0.55	21	18	15	12	9	9	6	5	4	3	2	1.5
0.4	19	15	14	10	8	7	5	4	3	2	1.5	1
0.3	15	12	12	8	7	6	4	3	2	1.5	1	0.8
0.15	12	9	9	7	6	5	4	3	1.5	1	0.5	0.5
0.08	8	7	6	6	5	4	3	2	1	0.5	0.5	0.3

中国湖北大峪口磷矿早在20世纪80年代中期，就引进了该公司Rollercone全滚动轴承式液压圆锥破碎，用于中细碎作业，使用效果良好，调整排料口方便，过载保护可靠。

近年来，青海赛什铜矿引进了Cedarapids集团英国Pigson分厂的1台AF1000型全滚动轴承破碎机用于细碎作业，用户比较满意。

国内各著名厂家，如上海建设路桥、上海多灵、郑州一帆等都推出液压圆锥破碎机，并已在碎石厂、选矿厂使用，得到用户好评。

E 惯性圆锥破碎机

惯性圆锥破碎机是20世纪50年代中期苏联矿物加工研究院立项研究的一种全新工

作原理的新型圆锥破碎机，由于锥体运动是靠主轴下部的偏心振子高速旋转产生的惯性振动力（离心力）对物料进行破碎，故又称为惯性破碎机，其研发的目的是为了降低破碎产品粒度和提高单机破碎比，这正吻合了后来粉碎节能工艺“多碎少磨”的思想。历经了40多年的努力研究，不断改进，不断完善，在20世纪90年代走向成熟，俄罗斯米哈诺布尔科技股份有限公司推出了系列产品，其专利技术授权转让给北京矿冶研究总院，中俄双方在北京创建了北京凯特破碎机有限公司，在中国境内生产GYP系列惯性圆锥破碎机（见图48-12）。

惯性圆锥破碎机最大特点是取消了偏心套而是在主轴下端套筒上边安装配重，利用振子旋转时配重产生的惯性离心力破碎矿石。这种破碎机的优点是：破碎比大，可达20，产品粒度可达0.2～14 mm；技术指标稳定，衬板磨损对产品粒度影响不大；两锥体间物料层受到强烈的脉动冲击作用，使颗粒间易于粉碎；衬板磨损轻，单位比功耗仅为一般破碎机的一半；操作安装方便，破碎机可充满给料，需专门的给料机；主机采用二次隔振，不需庞大基础；应用范围广，可用于破碎各种矿石、耐火材料、冶金渣、建筑材料及硬质合金等，抗压强度可达360 MPa。惯性圆锥破碎机技术参数见表48-17。

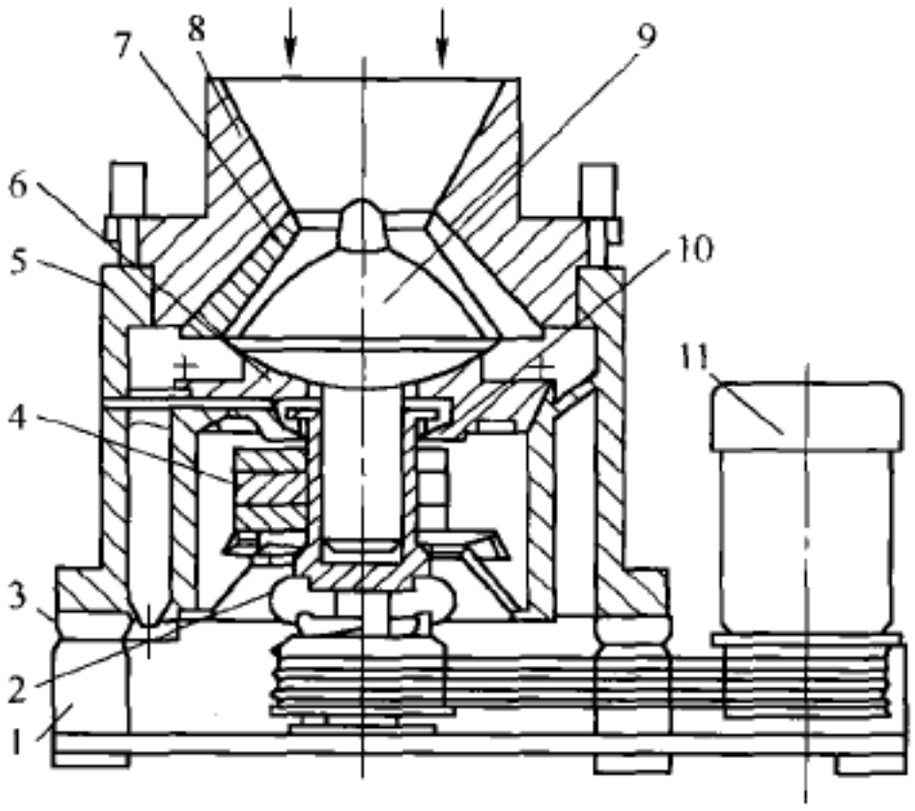


图48-12 惯性圆锥破碎机结构示意图

1—机架；2—联轴节；3—弹性垫；4—离心振子；5—上机壳；6—碗形座
7—固定锥衬板；8—漏斗；9—动锥；10—支撑座；11—电动机

表48-17 惯性圆锥破碎机技术参数

技术参数	型号									
	GYP-60	GYP-100	GYP-200	GYP-300	GYP-450	GYP-600	GYP-900	GYP-1200	GYP-1750	GYP-2200
产量/t·h^{-1}	0.01	0.03	0.15	1～1.5	3～4	14～18	40	85	150	300
给料尺寸/mm	<8	<12	<15	<25	<35	<50	<70	<80	<90	<110
产品粒度/mm	0.2	0.3	0.5	2.0	3.0	5.0	7.0	8.0	10.0	140
装机功率/kW	0.55	1	3	11	37	75	160	200	500	600
主机质量/t	0.02	0.06	0.12	2	4	9	20	34	90	140
外形尺寸：长/mm	350	464	580	1395	1835	2470	3210	4000	6500	6600
宽/mm	195	203	380	800	1020	1475	1890	2500	4000	4000
高/mm	313	414	850	1025	1440	2070	2210	2700	5400	6400

48.2.1.6 双腔层压回转式破碎机

A 概述

回转式摆辊破碎机最早出现于20世纪60年代,称为Rotex型破碎机,但由于设计以及其他一些问题没有得到解决,所以没有得到发展。20世纪80年代初,中国的改革开放促使其得到重视,在中国南方和北方都有制造厂家向市场推广PSH型和PDH型破碎机,并已基本上形成系列型谱。

回转式摆辊破碎机按结构可分为单腔式(PDH)和双腔式(PSH)两种类型。北京跨新粉体工程科技有限公司推出的KX系列双腔层压破碎机属于双腔式。

用途:回转式摆辊破碎机可用于金属和非金属矿山、耐火材料、水泥、玻璃原料、碎石及人造矿等行业,适用于抗压强度小于250 MPa以下的各种岩矿物料的中、细碎作业。给入破碎机物料的含水量应小于4%。

B 基本原理、结构及技术参数

双腔回转破碎机工作部件为一个偏心回转机械(回转辊),以及设置在回转辊两侧的双破碎齿板。物料借助于回转辊的回转旋摆运动而依次被压缩、磨剥及劈裂的综合作用而被破碎。

回转辊随偏心轴偏心位置的移动,靠偏心距推动回转辊形成辊皮与固定齿板间的挤压,依次交替破碎双腔中的物料。其破碎作用主要发生在回转辊偏心位置附近,因此该机所承受的最大破碎力比颚式破碎机的小得多,故能比颚式破碎机更容易将破碎腔中的物料破碎。交替工作的双破碎腔结构,改变了颚式破碎机的间隙工作方式,可使驱动电机均匀而连续地工作,达到高效节能的目的。由于双破碎腔参加工作,有两条相同长度的排料口,能将破碎后的产品迅速排出,获得很大的生产能力。回转辊相对偏心轴的可自由转动性,减小了物料与齿板间的相互摩擦,并促使回转辊均匀磨损,保证了该机的耐磨件有很长的使用寿命。

北京跨新粉体工程科技有限公司研究所的研究人员,历经了15年的不断研究改进,在结构上和机器运转参数研究上取得重大突破,解决了一系列难点,并在大型化方面取得进展。该公司2008年开发的1500大型破碎机,小时处理细碎可达200 t,可为用户提供宽域的选择。KX系列双腔层压破碎机技术参数见表48-18,外貌和结构见图48-13、图48-14。

表48-18 KX系列双腔破碎机技术参数

中碎型PZ	机器尺寸($L\times W\times H$)/mm×mm×mm	最大给料口尺寸/mm	处理能力/t·h^{-1}				电机功率/kW	机器质量/t
			紧边排料口					
			15 mm	20 mm	25 mm	30 mm		
PZ1200	2010×2460×1360	160		115	130	145	90	19.5
PZ900	1870×2124×1330	160		86	97	110	75	12.2
中碎型PX	机器尺寸($L\times W\times H$)/mm×mm×mm	最大给料口尺寸/mm	处理能力/t·h^{-1}				电机功率/kW	机器质量/t
			紧边排料口					
			10 mm	13 mm	16 mm	20 mm		
PX1200	2010×2460×1360	120	53	72	91	113	90	13
PX900	1870×2124×1330	120	43	55	68	84	75	12.2
PX520	1530×1606×1190	100	23	30	37	46	37	7.5

续表 48-18

超细型 CX	机器尺寸($L \times W \times H$) /mm × mm × mm	最大给料口尺寸/mm	处理能力/t · h^{-1}				电机功率/kW	机器质量/t
			紧边排料口					
			7 mm	10 mm	13 mm	16 mm		
CX1200	2010 × 2640 × 1360	70	40	51	70	82	90	13
CX900	1870 × 2124 × 1330	70	30	40	52	65	75	12.2
CX720A	1760 × 1838 × 1260	70	23	30	41	51	55	9.8
CX720B	1760 × 1838 × 1260	50	21	28	38	50	55	9.8
CX520	1530 × 1606 × 1190	70	16	23	29	37	37	7.5
CX360	1430 × 1330 × 1020	80	11	15	19	23	22	4.8

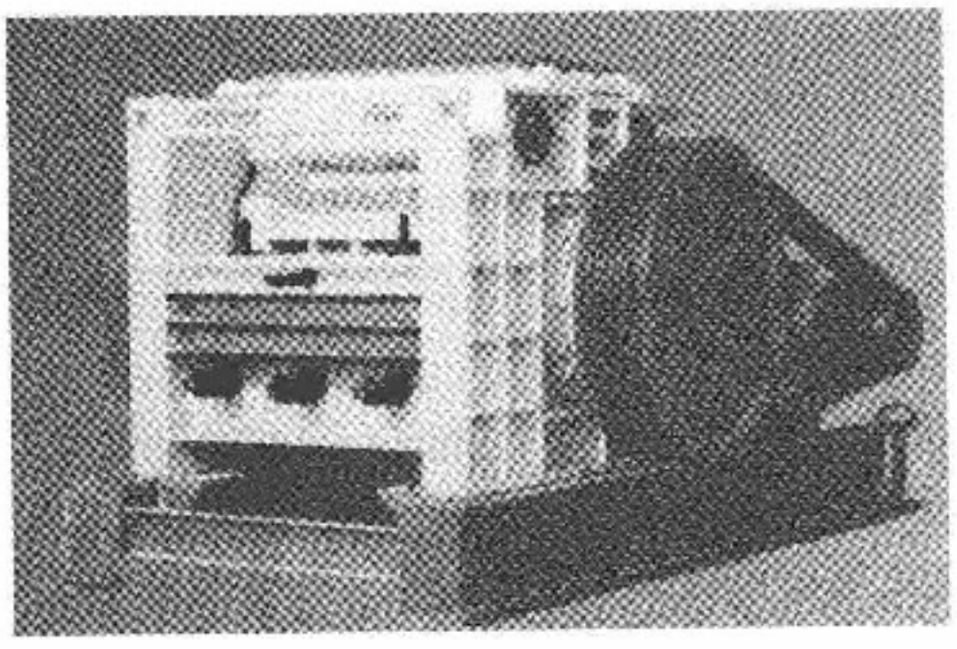


图 48-13 双腔层压破碎机外貌

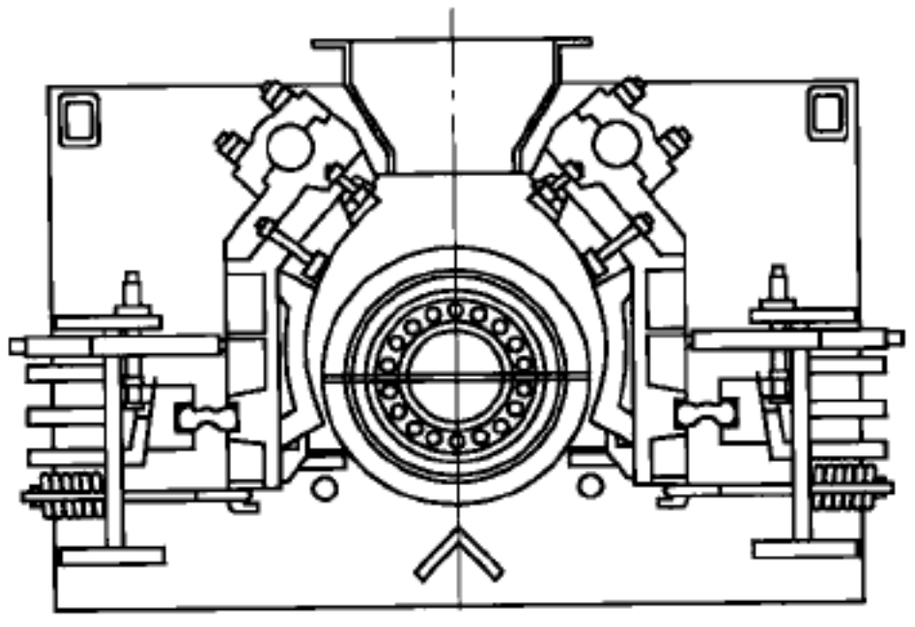


图 48-14 双腔层压破碎机结构

北京跨新粉体工程科技有限公司是由专利技术持有人和产品开发顾问等人组成的一个从事新型破碎机械产品研发和制造的专业、高科技企业，并得到国家跨新基金支持，自 2006 年 8 月公司成立组建后已销售各种双腔层压破碎机 50 多台，市场前景非常乐观。

48.2.1.7 冲击作用破碎机

各类破碎机的工作可以说都具有冲击作用，如颚式破碎机、圆锥破碎机的挤压是带有冲击性的压碎。而这一节所谈及的冲击破碎应当说是更高速度和强度冲击的破碎作用破碎机，其中包括锤式破碎机、反击式破碎机。

A 水平锤式破碎机

水平锤式破碎机是应用最为广泛的锤式破碎机，故习惯上只称为锤式破碎机，锤式破碎机是利用高速旋转的破碎体对物料施以击打作用使物料破碎的。

锤式破碎机最早出现于 1895 年。它广泛应用于水泥、选煤、火力发电、冶金(烧结和焦化)、耐火材料等工业部门，主要用于对石灰石、煤、焦炭、油母页岩、石膏等脆性、中等硬度或软物料进行中碎和细碎。锤式破碎机可分为单转子和双转子两种，单转子又可分为不可逆式和可逆式两种。

锤式破碎机是靠冲击作用来破碎物料的。物料进入破碎机中，立即遭到高速回转的锤头的击打而粉碎。受击打的物料，从锤头处获得动能，以较高的速度向机壳内壁的衬板和箅条上冲击而遭到第二次破碎。小于箅条缝隙的物料，便从缝隙中排出，而块度较大的物料弹回锤头回转的轨道内，又将受到锤头的击打而粉碎。

锤式破碎机的优点是：生产率高，破碎比大，构造简单，尺寸紧凑，功率消耗较小，维护、

修理和更换易损件容易,过粉碎少,产品粒度均匀,但锤头磨损后,产品粒度急剧变粗。

锤式破碎机的缺点是:锤头、箅条、衬板和转子圆盘磨损较快,特别是破碎较硬物料时磨损更快。当破碎物的水分含量超过12%或含有黏土时,箅条缝隙容易堵塞,从而降低生产率,且增加能量消耗和锤头等零件的磨耗。

锤式破碎机可以通过采用箅条升降机构和改变箅条缝隙调节其产品粒度。

国外生产大型锤式破碎机的主要厂家为丹麦 Smimth、德国 OK 和 KHD 公司、德国 Krupp 公司、瑞士 Buhler 公司以及法国 Fives 公司。其中,Smimth、OK 和 KHD 公司产品较为著名,中国水泥厂已有引进。这类大型锤式破碎机都能将 1000 mm 石灰石一次破碎获得 -25 mm产品,成为水泥厂主要破碎设备。

天津水泥工业设计院廖正光、边汉民等吸收了 Smimth 公司机型特点开发了 TLPC 和 TPC 系列大型锤式破碎机(见图48-15),已在全国许多水泥厂应用,其技术参数见表48-19。

首钢通用机械厂(原北京重型机械厂)引进了德国 OK 公司的 Mammont 锤式破碎机技术,制造了 Mammont 锤式破碎机,共有6个规格。

南京水泥工业设计院、上海多灵沃森机械设备公司也都开发了反击锤式破碎机。上海多灵公司在箅条和转子体、锤头排列方面有重大改革,并获得了专利。

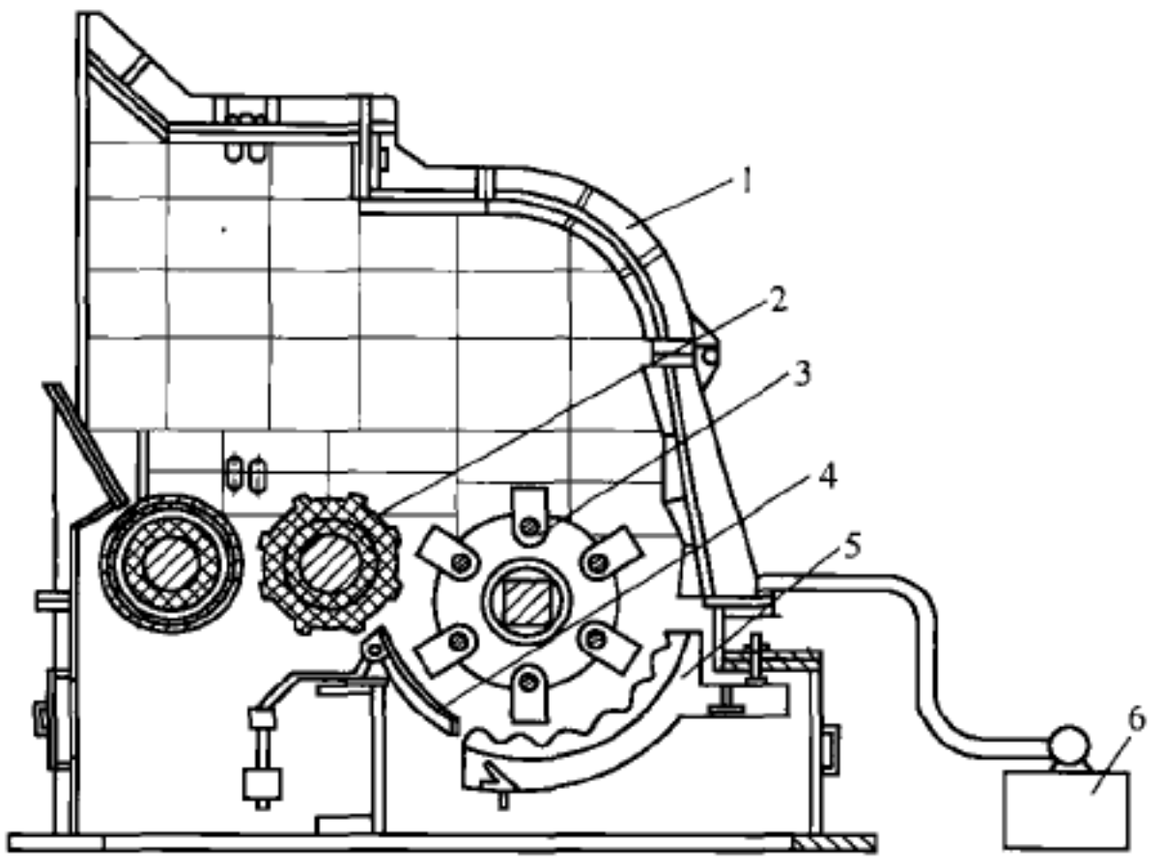


图 48-15 TPC 一段锤式破碎机

1—机架;2—给料辊;3—转子;4—保险门;5—箅条;6—液压

表 48-19 一段锤式破碎机技术参数

技术参数	破碎机型号	
	TPC - S2020	TPC - 2030
图 号	K9169	K91616
转子直径/mm	2000	2000
转子长度/mm	2000	3000
进料粒度/mm	≤1100	≤1100
出料粒度/mm	≤20	≤80
产量/$t \cdot h^{-1}$	300 ~ 400	700

续表 48-19

技术参数		破碎机型号	
		TPC-S2020	TPC-2030
主电机	型 号	YR173/34-6	YR1000-16/1730
	功率/kW	630	1000
	转速/r·min^{-1}	360	370
	电压/V	6000	3000
机器外形尺寸	长/m	9.086	10.5
	宽/m	5.430	5.43
	高/m	6	6
机器质量/t		152.6	182.9(不含电机)

南京锋韧重工机械公司开发了PCX水泥熟料高效细碎锤式破碎机,其性能参数见表48-20。

可逆式锤式破碎机大部分依据原苏联技术制造,近几年来,国内一些著名厂家都吸收了国外先进机型的成熟技术并结合中国具体情况开发了新一代可逆性锤式破碎机,上海建设路桥、山东矿机、北京跨新粉体工程科技有限公司均已生产了各种规格可逆式锤式破碎机。PCK可逆式反冲击破碎机技术参数见表48-21。

表48-20 PCX系列高效细碎锤式破碎机主要技术参数

型 号	转子规格/mm×mm	入料粒度/mm	出料粒度/mm	产品		电机功率/kW	锤头寿命/万吨
				铁矿	石灰石		
PCX20	φ800×400	<40	平均≤5	12	30	30~37	1.0
PCX30	φ800×600	<40	平均≤5	20	20	37~45	1.5
PCX40	φ800×900	<40	平均≤5	35	45	45~55	2.0
PCX50	φ1000×900	<40	平均≤5	40	50	55~75	3.0
PCX60	φ1000×1000	<40	平均≤5	50	60	75~90	4.0
PCX70	φ1000×1250	<40	平均≤8	60	70	90~110	5.0
PCX80	φ1250×1000	<40	平均≤8	70	80	90~110	7.0
PCX100	φ1250×1250	<40	平均≤8	90	100~120	132~160	10.0
PCX150	φ1500×1250	<40	平均≤8	130	150	160~200	15.0
PCX200	φ1500×1500	<40	平均≤8	180	200	200~250	20.0
PCX250	φ1800×1500	<40	平均≤10	220	250	250~315	21.0
PCX300	φ1800×1800	<40	平均≤10	260	300	315~355	22.0
PCX400	φ1800×2000	<40	平均≤10	370	420	500	23.0

注:1. 锤头寿命表示一副锤头破碎立窑熟料的总产量,旋窑熟料×0.7,石灰石×(0.8~1.5);

2. 如入机物料中粉状料含量大于30%,上述各机型可提供"内筛分型——S型"。

表 48-21 PCK 可逆式反冲击破碎机技术参数

技术参数		破碎机型号规格				
		PCD－M		PCK	PCK－M	PCK
		1010	1212	1413	1413	1416
图号		K9166	K9167	K1615	K9164	K1618
转子直径/mm		1000	1250	1430		1410
转子长度/mm		1000	1250	1300		1608
进料粒度/mm		煤≤80	煤≤80	≤80		≤80
出料粒度/mm		≤30		≤80		≤80
产量/t·h^{-1}		100～150	150～200	400	200	400
主电机	型号	JS138－6 Y400－3－6	JSQ158－8 JS148－8	JS1410－6 JS158－6	JS1410－8 JS158－8	Y500－6
	功率/kW	280	320/310	520/550	370/380	560
	转速/r·min^{-1}	980/1000	470/735	985	735/740	985
	电压/V	3000/6000	6000/3000	6000/3000	3000/6000	6000
机器外形尺寸	长/m	3.8	4.525	4.752	4.737	6.443
	宽/m	2.4	2.7	3.18	3.18	2.98
	高/m	1.8	2.1	2.278	2.278	2.80
机器质量/t		10.5	15.8	16.3	20.6	17.7
备注		含电机重 2.05 t	含电机重 3.8 t	不含电机	含电机重 4.1 t	

B 反击式破碎机

1924 年出现的反击式破碎机，结构形式类似于现代的鼠笼型破碎机，工作特点是物料反复冲击，破碎自由无阻排料，但由于其给料粒度、机器能力的限制，逐渐转化为鼠笼型破碎机，用于中硬以下物料的细碎。

1942 年德国人 Hwdreson 吸收了鼠笼型破碎机和锤式破碎机的工作原理和结构特点，发明了近代结构形式的 AP 系列反击式破碎机，用于破碎二战期间大量建筑废墟物，如砖块、混凝土块、沥青路面块等物。由于其结构简单，便于移动，以及生产效率高并可处理大块物料，得到了迅速发展。

反击式破碎机可分为单转子和双转子两种，其规格用其转子直径和长度表示，如 $D \times L = 1000\ \text{mm} \times 700\ \text{mm}$。

反击式破碎机与其他类型破碎机相比，具有如下的优点：

（1）由于反击式破碎机破碎物料时，能充分利用整个转子的能量，故其破碎比大，一般可达 20～50 左右，可作为物料的粗、中、细破碎设备。因此，可简化生产流程，节省设备和基建投资。

（2）反击式破碎机破碎物料时，是利用高速冲击原理，使物料沿其结晶界面及节理发育处等脆弱地方碎裂的几率极大，从而使物料具有选择性破碎作用，可利于分选。

（3）适应性很强，可以破碎中硬、软、脆性、韧性、纤维性低 SiO_2 物料，产品粒度多呈立方体形，特别适于破碎石料。

(4) 机器构造简单,质量轻,外形尺寸小,运转安全,操作方便,便于维护和修理。

反击式破碎机是用动能量和冲动量力学原理破碎的。物料进入破碎机破碎腔后,由高速运动的转子上的打击板打击,使物料接受第1次碰撞,并获得能量使料块以 v 的速度射出;当被反击撞击时,物料在瞬时获得很大的破碎力,物料粒子在破碎腔中相互撞击,打击板锤对物料的撞击,物料粒子被反击板撞击,3种高速撞击使物料得到充分破碎,而后由排料口处自由排出。

反击式破碎机在结构设计上的要求如下:

(1) 正是由于这样一个工作原理的要求,反击式破碎机在结构设计上,具有了一系列特殊的要求和结构形式。物料进入打击板锤工作时,应尽量能正向投入,使破碎能充分得到利用,并且减少工作部件磨损。

(2) 破碎腔应有足够的空间和高度,使物料得到较多的碰撞几率;同时要有较高的速度以强化物料的相互撞击作用。

(3) 打击板锤应当是刚性固定,不能像锤式破碎机那样可退让,降低打击作用和能量输出。

(4) 转子应有足够的重量,也就是在运转时有足够大的转动惯性,使其运转速度不因撞击大块物料后而大幅度降低。

(5) 打击板锤拆装方便,并且要十分耐磨,最好能及时补焊,以保证机器在最佳工作状态下工作。

(6) 反击板的曲线形状设计,应使物料返回时强化反复冲击,而又不向机外弹射,其材质应是高耐磨性的,其结构应当便于修复或更换。

(7) 反击板端部与转子叶片间的间隙大小,应方便调节,以控制产品粒度,适应工艺要求。

(8) 转子的两端轴承应能承受高强度冲击振动。

(9) 排料口应是自由开放式的,不应产生阻塞现象。

(10) 机体应设有足够大的检查观测孔,以便于观察机器的磨损状况。

(11) 上机体应为开放式,以便于更换零部件和修复。

(12) 机体侧面应衬耐磨层,拆装更换更方便。

中国第一台反击式破碎机为北京选矿研究院设备室程南陔、王宏勋、郭联元等于1958年设计的,其规格为 ϕ600 mm×400 mm 单转子型。

中国市场上大量供货的国产 ϕ500 mm×400 mm、ϕ750 mm×500 mm 和 ϕ1000 mm×700 mm反击式破碎机应属淘汰机型。国内中小规格反击式破碎机只有上海建设和上海多灵的系列反击式破碎机较为先进,基本达到了国外同类产品先进水平。国外生产反击式破碎机比较有代表性的厂家主要有德国 Hazemag、KHD、Krupp 公司,日本川崎,美国Cedarapids公司(原 Lowa 机械公司),瑞典 Svedala,德国 Dragon 公司和西班牙 Rover 公司。

江苏鹏胜矿业机械制造有限公司为适应碎石行业对石骨料性能要求的需要推出三腔式反击整形破碎机,使产品粒度大幅度下降,打击板寿命有所提高。产品中的针片状含量大幅度降低,提高了石料质量,满足了高等级公路路面建设和机场跑道建设的需要。

郑州一帆机械设备有限公司也推出了三腔反击式破碎机,其结构见图48-16。上海建设路桥生产的反击式破碎机技术参数见表48-22。

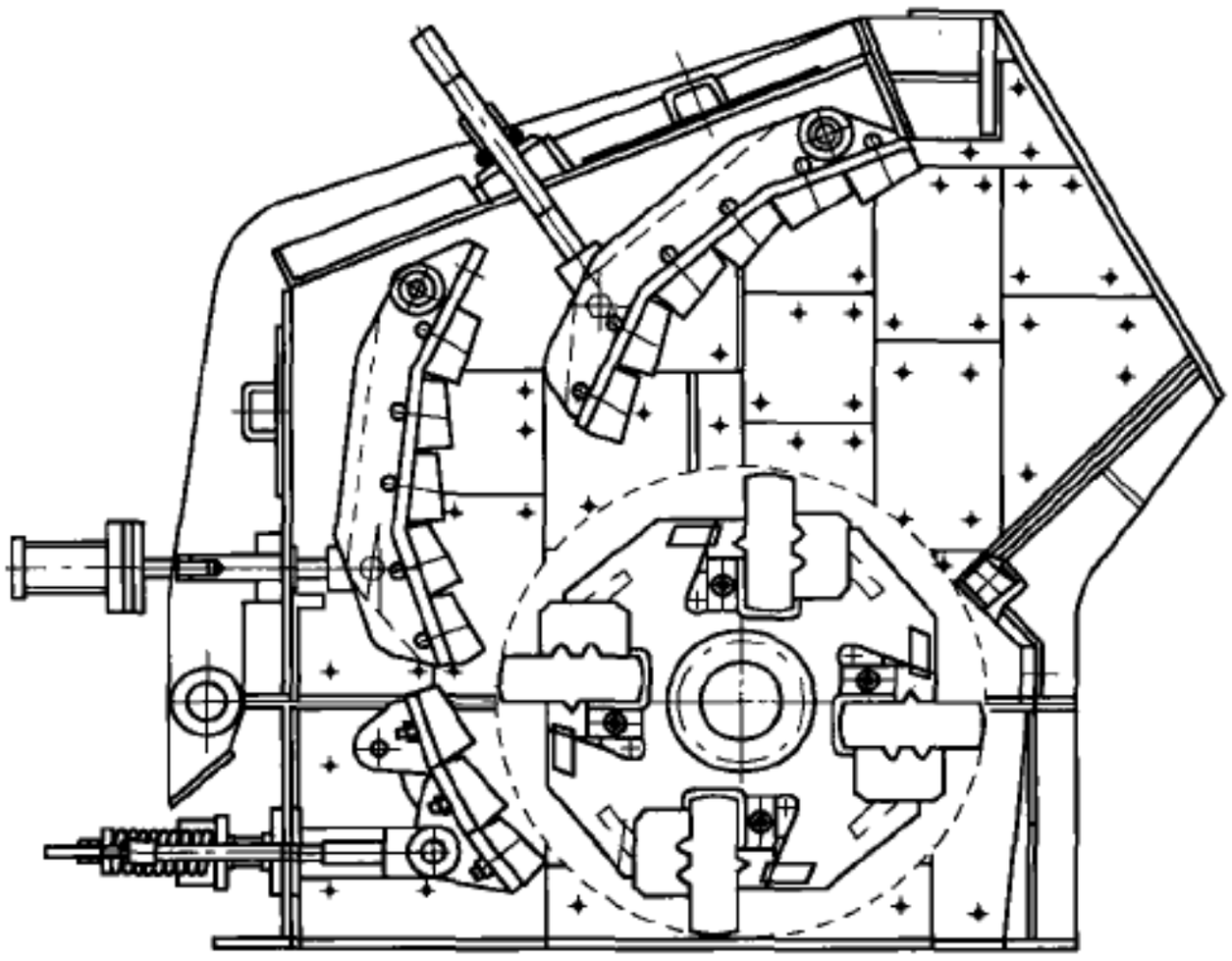


图 48-16 郑州一帆生产的三腔反击式破碎机

表 48-22 上海建设路桥生产的几种反击式破碎机技术参数

型 号	转子(直径×长度)/mm×mm	进料口尺寸/mm×mm	最大进料边长/mm	生产能力/t·h^{-1}	功率/kW	质量(不包括电机)/t
PF-0607	644×740	320×770	100	10~20	30	4000
PF-0807	850×700	400×730	300	15~30	30~45	8130
PF-H-1007 Ⅰ	1000×700	400×730	300	30~50	37~55	9500
PF-A1010 Ⅰ	1000×1050	400×1080	350	50~80	55~75	12127
PF-B-1210 Ⅰ	1250×1050	400×1080	350	70~120	110~132	14000
PF-B-1214 Ⅰ	1250×1400	400×1430	350	130~180	132~160	18579
PF-1310	1300×1000	650×1350	400	80~120	90~110	12000
PF-1315	1320×1500	860×1520	500	160~250	180~260	19000
PF-1320	1320×2000	860×2030	500	300~350	300~375	24000
PF-0607 Ⅱ	644×740	320×770	100	5~15	30	4000
PF-0807 Ⅱ	850×700	400×730	300	10~25	45	8000
PF-H-1007 Ⅱ	1000×700	400×730	300	25~45	55~75	9232
PF-A-1010 Ⅱ	1000×1050	400×1080	350	40~60	75~90	12000
PF-B-1210 Ⅱ	1250×1050	400×1080	350	60~100	110~160	13740
PF-B-1214 Ⅱ	1250×1400	400×1430	350	90~150	132~180	18000
PF-1310 Ⅱ	1300×1000	650×1350	400	80~120	110	12000
PF-1315 Ⅱ	1320×1500	860×1520	500	160~200	250	19000
PF-1320 Ⅱ	1320×2000	860×2030	500	250~300	375	24000
PF-0607 Ⅲ	644×740	320×770	100	15~25	30	4000
PF-0807 Ⅲ	850×700	400×730	300	25~35	37	8130
PF-H-1007 Ⅲ	1000×700	630×730	600	40~60	55~75	9600
PF-A-1010 Ⅲ	1000×1050	630×1080	600	60~100	55~90	12220
PF-B-1210 Ⅲ	1250×1050	630×1080	600	80~150	110~160	14100

续表 48-22

型 号	转子(直径×长度)/mm×mm	进料口尺寸/mm×mm	最大进料边长/mm	生产能力/t·h^{-1}	功率/kW	质量(不包括电机)/t
PF-B-1214Ⅲ	1250×1400	630×1430	600	100~180	132~180	18600
PF-1310Ⅲ	1300×1000	650×1350	600	100~150	90	12000
PF-1315Ⅲ	1320×1500	860×1520	650	200~250	180	19000
PF-1320Ⅲ	1320×2000	860×2030	650	300~350	300	24000
PF-0607 V	644×740	320×770	100	5~10	30	4100
PF-0807 V	850×700	400×730	200	10~20	45	8250
PF-H-1007 V	1000×700	400×730	250	20~40	55~75	9900
PF-A-1010 V	1000×1050	400×1080	250	30~60	55~90	12720
PF-B-1210 V	1270×1050	400×1080	300	60~100	110~160	14560
PF-B-1214 V	1270×1400	400×1430	300	80~140	132~180	19410
PF-1310 V	1300×1000	650×1350	250	60~80	90~110	12200
PF-1315 V	1320×1500	860×1520	300	100~150	180~260	19300
PF- 1320 V	1320×2000	860×2030	300	200~250	300~375	24400
PF-1622	1600×2250	1290×2270	800	500~600	450~500	92000
PF-1822	1800×2250	1500×2270	1000	650~800	550~600	106500

C 立轴式冲击破碎机

立轴式冲击破碎机最早出现在20世纪50年代,按其结构形式可分为单层和多层式两种。多层立轴式冲击破碎机最早出现在德国,主要用于脆性软岩物料,由于磨损问题,应用范围受到了很大限制,但由于它具有体积小、破碎比大等一系列优点,引起了碎石界和矿业界的重视。

1959年北京矿冶研究总院在苏联离心磨机的基础上,先后推出了ϕ450 mm、ϕ600 mm、ϕ1000 mm和ϕ1500 mm多种规格4层立轴式冲击破碎机。其粉碎效果非常理想,-40 mm物料经过破碎机一次作业,可获得全部-5 mm产品,甚至可调节到全部产品小于0.2 mm,由于机器运转速度较高(高达1200 r/min)以及叶片和衬板直接和被粉碎物料高速磨料性摩擦,故其叶片和环状衬板磨损极为严重,研究工作被迫搁浅。进入20世纪80年代以后,由于水泥行业的高速发展以及金属耐磨材料方面取得了很大进展,多层立轴式冲击破碎机在国内取得了较快进展。比较有代表性的产品有:徐州双马破碎机厂的双层立轴式冲击破碎机和上海建设路桥机械有限公司双层PLF立轴反击式破碎机。此外,徐州建材机械厂、洛阳大华机械厂和山东矿山机械厂等也有类似的产品供应市场。虽然有产品推向市场,但由于磨损问题没有得到根本解决,其发展仍然受到影响。

单层结构立轴式冲击破碎机,是在20世纪50年代立轴离心式破碎机基础上发展起来的。标志技术初步进展的立轴冲击式破碎机,是20世纪70年代新西兰TIDCIO公司在德国莱比锡博览会上展出的VFH型超细破碎机,其优异的工艺性能,仍然是碎石界关注之处,但由于磨损问题的影响没有得到推广。20世纪80年代中期,TIDCIO公司被瑞典Svadala集团收购之后推出了“石打石”(Rocd on Rock)自衬式Bamarc立轴式冲击破碎机,并在制砂业得到了应用,见图48-17和图48-18。

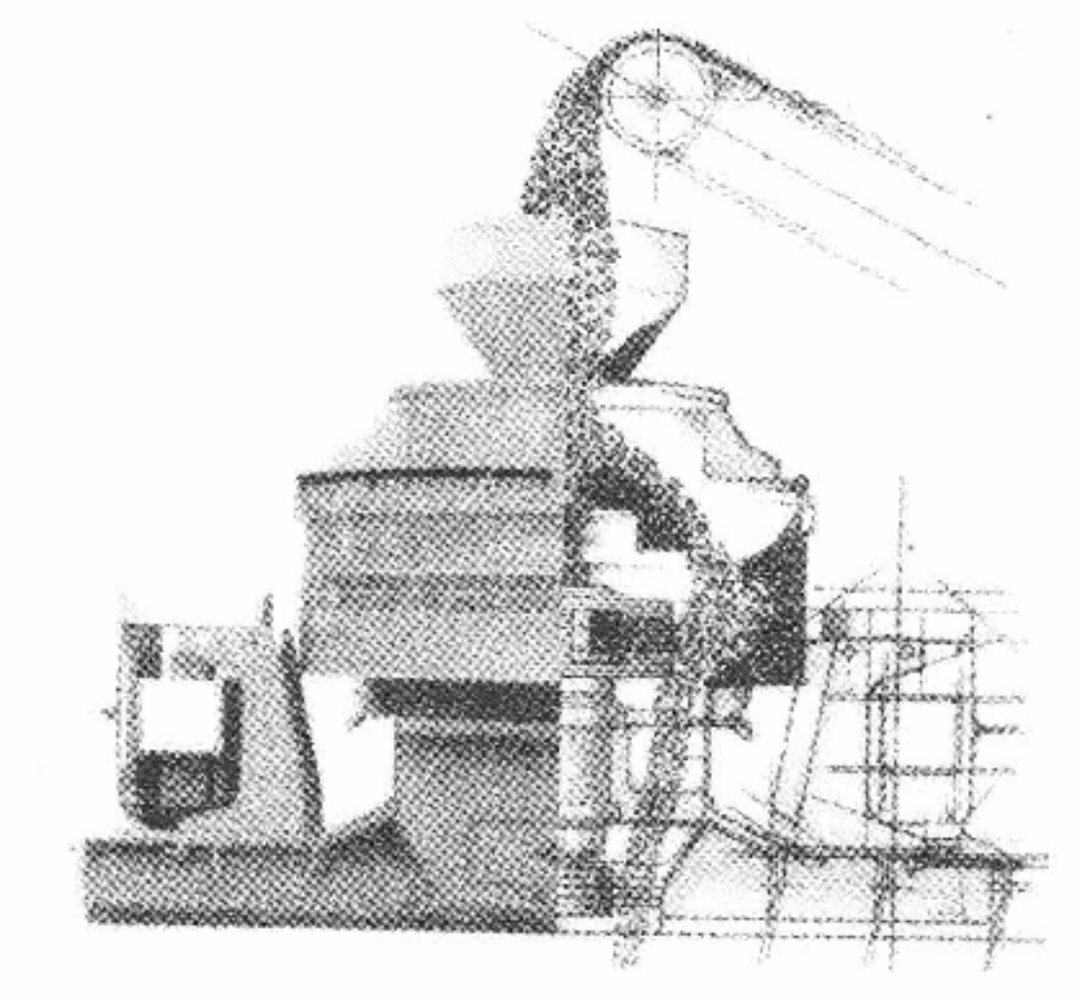


图 48-17 立式冲击破碎机

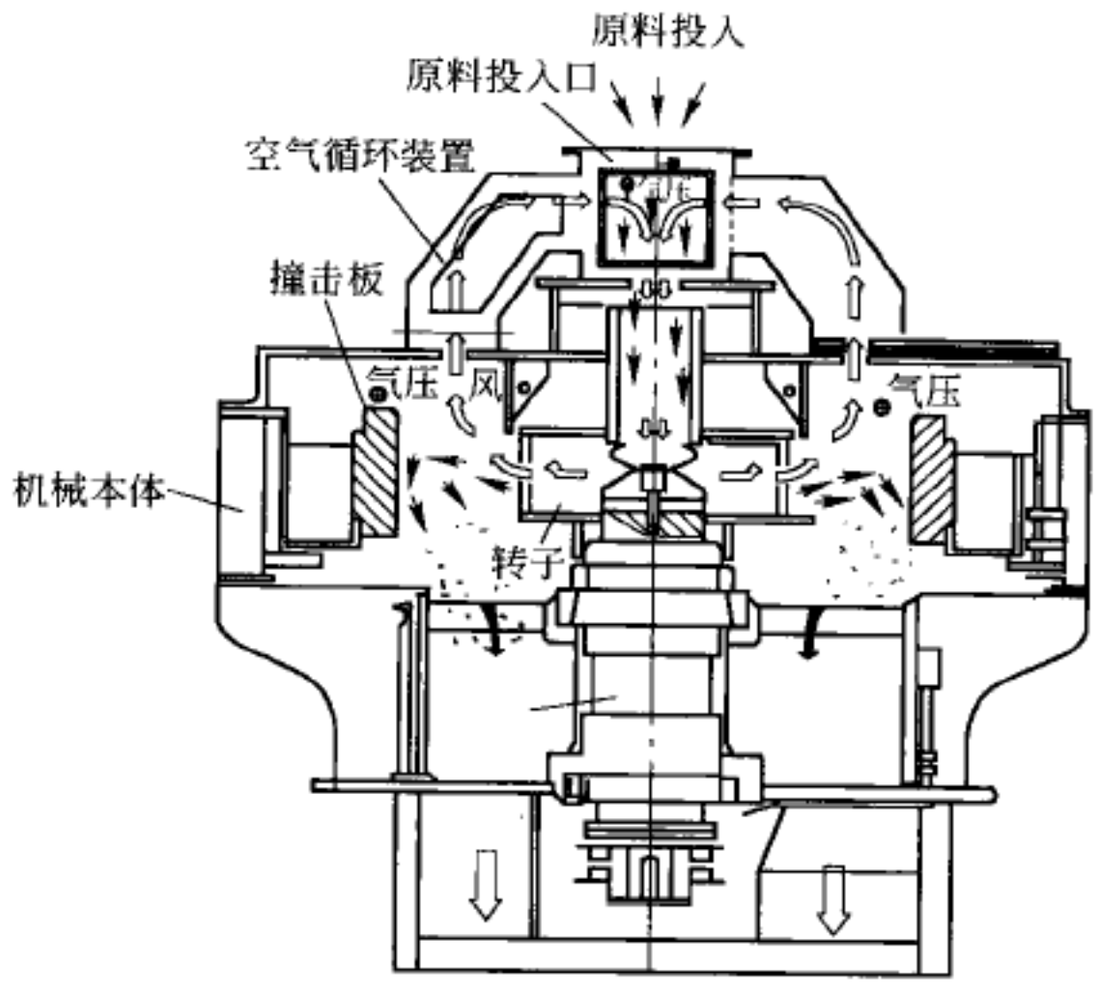


图 48-18 SX 型立轴冲击式破碎机结构

中国洛阳大华机械厂、南京水泥工业设计院、天津水泥工业设计院、北京矿冶研究总院、郑州一帆制砂、郑州帮博机械制造有限公司、洛阳矿山机械研究所等先后仿制了这种机型，推出了类似产品，但各厂家都有不同的改进。

多年实践表明，Bamarc 冲击破碎机虽然有一定的自衬作用，但自衬效果不十分理想，严重影响了设备的作业率，也影响工业应用。

Bamarc“石打石”的设计思想是石料对石料的冲击破碎，并利用石料形成自衬式工作部件，实际上自衬层是不稳固的，虽有自衬作用但不完善。为了实现“石打石”作用，以及为了获得非常大的运动能和冲击破碎力，叶轮采用高速运动，叶轮边缘速度高达 75 ~ 100 m/s。由于自衬作用不理想，所以如何解决破碎机工作部件在此高速下的磨损，使设备正常运转，就成为 Bamarc 立轴式破碎机工业应用的关键。

美国 Cedarapids 公司推出了 VSI 立式冲击破碎机，其结构有很多改进之处。

洛阳大华重型 PL 系列立式冲击破碎机技术参数见表 48-23，双料流 Bamarc 立式冲击破碎机技术参数见表 48-24。

表 48-23 洛阳大华重型 PL 系列立式冲击破碎机技术参数

型 号	最大入料粒度 /mm	叶轮转速 /r·min^{-1}	功率/kW	处理量 (-8 mm 60% ~ 90%)/t·h^{-1}	外形尺寸 ($A \times B \times C$) /mm × mm × mm	质量/kg
PL-400	-30	2800 ~ 3100	15 ~ 22	8 ~ 12	2180 × φ1290 × 1750	2600
PL-550(Ⅰ)	-35	2000 ~ 3000	22 ~ 30	12 ~ 20	2500 × φ1600 × 2260	5300
PL-550(Ⅱ)	-35	2000 ~ 3000	30 ~ 35	16 ~ 30	2500 × φ1600 × 2460	5800
PL-700(Ⅰ)	-45	1500 ~ 2500	45 ~ 75	25 ~ 45	2700 × φ1800 × 2700	7020
PL-700(Ⅱ)	-45	1500 ~ 2500	55 ~ 90	30 ~ 55	3500 × φ1800 × 3100	8100
PL-850(Ⅰ)	-50	1200 ~ 2000	90 ~ 110	56 ~ 65	3900 × φ2160 × 2770	12000
PL-850(Ⅱ)	-50	1200 ~ 2000	110 ~ 180	65 ~ 100	3900 × φ2160 × 3270	13600
PL-1000(Ⅰ)	-60	1000 ~ 1700	150 ~ 180	85 ~ 110	4660 × φ2450 × 3660	17300
PL-1000(Ⅱ)	-60	1000 ~ 1700	220 ~ 264	130 ~ 155	5200 × φ2450 × 4100	19800
PL-1200(Ⅰ)	-60	850 ~ 1450	264 ~ 310	160 ~ 190	5600 × φ2950 × 4000	22500
PL-1200(Ⅱ)	-60	851 ~ 1450	310 ~ 440	170 ~ 300	6000 × φ2950 × 4560	25900

表 48-24 双料流 Bamarc 立式冲击破碎机技术参数

技术参数		破碎机型号				
		B50000	B6000	B7000	B8000	B9000
最大给料尺寸/mm		30	37	50	50	57
转子转速调节范围/r·min^{-1}		1500~3600	1500~2500	1500~2000	1000~2000	1000~1800
功率范围/kW		30~50	55~110	150~220	150~220	220~440
生产能力/t·h^{-1}	转子料流	16~45	38~83	75~139	100~167	150~333
	周边料流	8~35	19~64	38~107	50~128	75~256
	总物料	24~80	57~147	113~250	150~300	225~600
质量/kg	转子重	155	385	500	520	520
	机架重	490	1195	1285	1630	1630
	总重	1645	3325	5010	9150	12480
产品粒度 P_{80}/mm	极软	4.75	3.00	4.00	4.30	4.75
	软	6.50	4.00	5.80	6.40	7.50
	中硬	7.85	7.00	8.20	8.60	9.20
	硬	8.20	8.20	11.00	11.50	12.00
	极硬	8.80	9.50	14.00	15.00	17.80

郑州一帆机械设备有限公司从1999年开始生产Ⅵ系列立式冲击破碎机，其外形及结构见图48-19和图48-20，技术性能见表48-25。Ⅵ系列立式冲击破碎机是郑州一帆公司吸收德国先进技术研制并生产的、具有国际先进水平的高性能制砂设备。该设备有“石打石”和“石打铁”两种形式。“石打铁”型比“石打石”型成砂率高10%~20%。该设备广泛用于金属和非金属矿石、建筑骨料、水泥、耐火材料、磨料、玻璃原料、人工砂石料及各种冶金渣的细碎和粗碎作业，也可用于高等级公路路面石料的整形，特别对中硬、特硬及磨蚀性物料如河卵石、石英岩、砂岩、玄武岩、碳化硅、金刚砂、烧结铝矾土等物料的破碎比其他类型的破碎机更具有优越性。其特点及优势有：破碎效率高，具有细碎、粗磨能力；结构简单，安装、维修方便，运行成本低；通过非破碎物料能力强，受物料水分含量影响小，含水量可达8%；产品堆积密度大，铁污染极小。

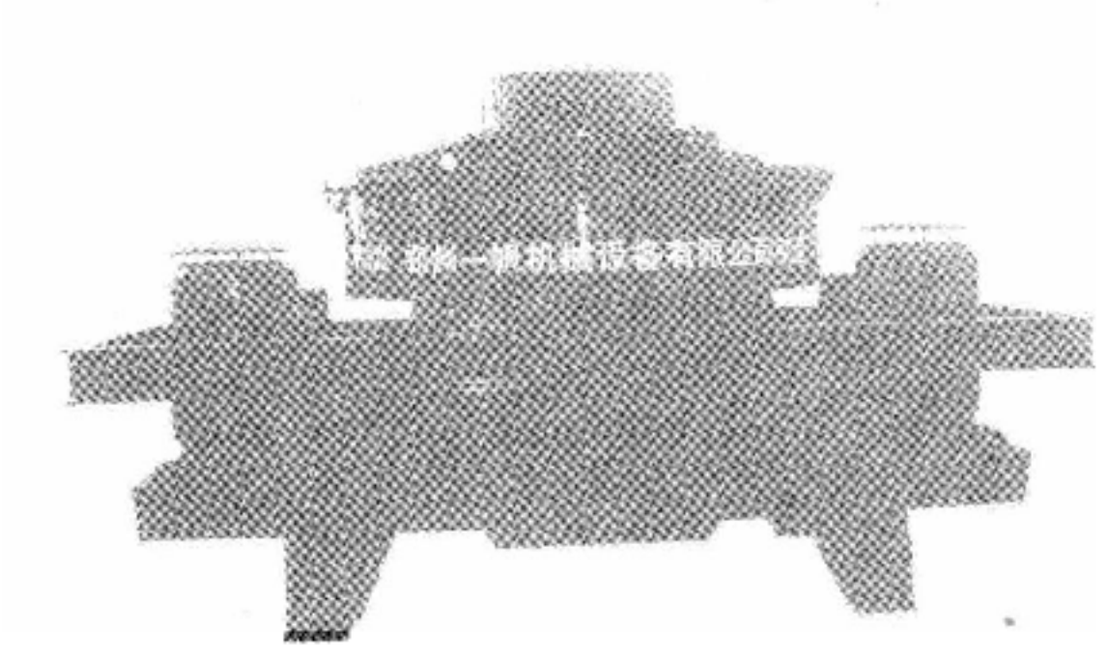


图48-19 Ⅵ系列立式冲击破碎机外形

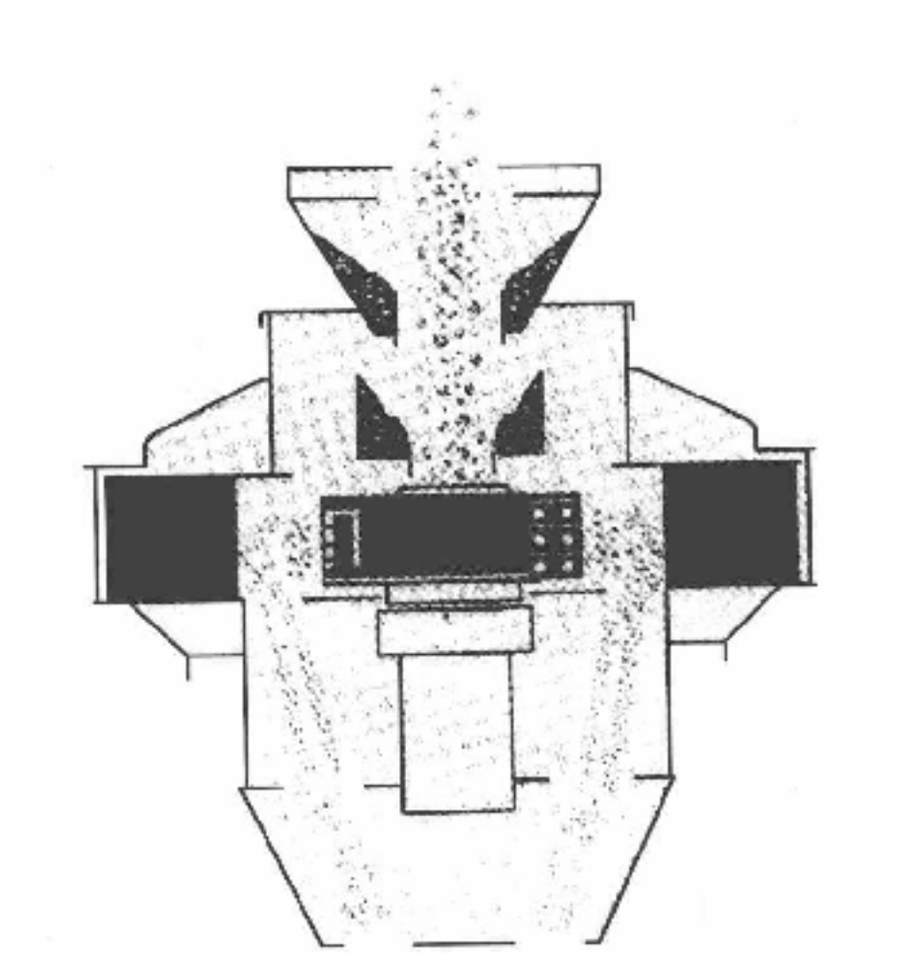


图48-20 Ⅵ系列立式冲击破碎机结构

表 48-25 郑州一帆生产的Ⅵ系列立式冲击破碎机技术性能

型 号	最大给料尺寸/mm	叶轮转速/r·min^{-1}	通过量/t·h^{-1}	电机功率/kW	质量/t
Ⅵ-1000	30(50)	2800~3200	3~10	7.5~22	2.8
Ⅵ-2000	40(60)	2000~2500	8~35	11~45	4.2
Ⅵ-3000	45(70)	1700~2000	20~60	30~90	6.8
Ⅵ-4000	55(70)	1400~1620	45~90	90~150	10.2
Ⅵ-5000	65(80)	1330~1530	80~150	150~264	12.6
Ⅵ-6000	80(100)	1200~1400	90~200	180~320	18.6
Ⅵ-7000	80(100)	1000~1200	140~250	264~400	22.2
Ⅵ-8000	100(150)	1000~1100	200~310	320~500	27.8
Ⅵ-8000Ⅱ	100(150)	1000~1100	250~390	500~630	29.8
Ⅵ-9000	110(150)	900~1000	310~480	630~740	36.1

注：1. 括号内数字为处理低磨蚀性的物料时允许的最大给料粒度；

2. 依据处理物料性质不同，同一型号设备所配叶轮有以下选择：A(开放式叶轮)、B(圆叶轮)、C(三角叶轮)；

3. 技术数据取自加工中硬石灰石。

48.2.1.8 破碎机的选择与计算

破碎机的选择与计算，主要是解决破碎机的类型、尺寸和数量，以及破碎机的运转参数等问题，要满足工艺要求和技术先进。

A 破碎机选择的依据及基本原则

a 破碎设备选择与计算依据

在选矿厂设计中，破碎设备选择与计算的依据是：

(1) 选矿厂的建设规模，工作制度。

(2) 所处理矿石的物理化学性质和用户对产品、质量要求及产品的经济价值。

(3) 设计破碎工艺流程图(包括数、质量流程图)。

(4) 设备计算参数的试验资料及类似厂的生产指标。

(5) 所建厂的机械装备水平与自动控制水平及设备作业率。

(6) 定型设备产品样本，新设备鉴定资料。

b 破碎设备选择与计算原则

(1) 选定的设备类型、规格、台数应满足选矿厂建设规模及所处理矿石的物理、化学性质，还应满足用户对产品质量的要求。若适应要求的设备方案较多时，需通过技术经济比较择优选用。

(2) 上下工序所选的设备负荷率应当均衡，统一作业设备类型，规格应当相同，设备的台数应当与设置的系列数相适应。

(3) 选用的设备必须是工作可靠、操作方便、维修简单、耗电少、生产费用低、易于解决备件供货的定型产品或经过鉴定确认可以推广使用的新设备。

(4) 设计时应注意选用与所建厂规模相应的大型设备，力争减少生产设备数量和系列数，以便降低投资和经营费用，实现自动控制和管理。

(5) 为了确保主机的作业率,与主机相关的设备应按实际需要给予一定数量的备品备件。

(6) 采用多段破碎的大型选矿厂,中破碎和细破碎之间应设有中间储矿仓。中间储矿仓之前,按粗破碎机的处理量选择相关设备;中间储矿仓之后,按细破碎机处理量选择相关设备。同时应考虑由于矿石性质变化所引起的处理量的波动。

B 破碎机的选择

破碎机类型和尺寸的选择与所处理矿石的物理性质、要求破碎的生产能力、破碎产品的粒度以及设备配置有关。矿石的物理性质包括:矿石的硬度、密度、黏性、矿石中的黏土含量、水分、给矿中的最大粒度等。

矿石的硬度(或称矿石可碎性),根据矿石抗压强度可分为硬矿石、中硬矿石和软矿石3种类型,如可能可根据待破碎物料给矿的自然颗粒抗压强度考虑。

所选用的破碎设备必须保证满足破碎产品粒度和符合设计生产能力的要求,同时能装入给矿中的最大矿块;给矿中的最大矿块,对粗碎机,一般不大于破碎机给矿口宽度的0.8~0.85倍;对中细机不大于0.85~0.9倍。

a 粗碎机的选择

金属矿山选矿厂的粗破碎机,一般采用颚式破碎机或旋回破碎机。在某些非金属或水泥等工业部门中,当处理中等硬度或较软矿石时,也可采用反击式破碎机和锤式破碎机。

设计大、中型选矿厂时,在确定选用颚式破碎机或旋回破碎机之前,一般都从设备安装功率、设备质量、基建投资、生产经营管理费、设备配置情况及工艺操作的优缺点等方面经过技术经济比较,择优选用。

设计中、小选矿厂时,为了适应采矿厂来矿块度较大的特点,需要采用与矿块尺寸相应的粗破碎机。

设在矿山坑内的大型破碎机应选择能解体吊装的特制的井下破碎机。设在露天的大型破碎机可采用半固定式或移动式破碎机。

颚式破碎机的特点是:结构简单,质量轻,价格比较低廉,便于运输和维修,外形高度小,需要厂房高差小;在工艺方面,工作可靠。缺点是:衬板易磨损,处理量比旋回破碎机低,破碎产品粒度不均匀,过大块多,要求给矿均匀,需要设置给矿设备。该设备应用范围较广,近年来,国内外许多厂家研制生产出一系列新型大破碎比颚式破碎机,使其性能得到很大改善,特别是中小型颚式破碎机更为突出。在选择破碎机时应给予充分注意。

旋回破碎机是一种破碎能力较强的设备,主要用于大、中型选矿厂破碎各种硬度的矿石。与颚式破碎机相比,其优点是:电耗少,能连续破碎矿石,处理量大,在同样给矿口与排矿口条件下,旋回破碎机处理量为颚式破碎机的2.5~3倍;破碎腔内衬板磨损较均匀;破碎产品中过大块少,粒度均匀;当给矿条件比较合适时,可以"挤满给矿",不需要给矿设备。缺点是:设备构造复杂;机身重,要求有坚固的基础;机体高,增加了厂房高度。

在大型选矿厂使用旋回破碎机时,应该考虑两侧受矿,以便提高破碎机的处理量和使破碎机衬板的磨损均匀。

b 中、细碎设备的选择

破碎硬矿石和中硬矿石的中、细碎设备,一般选用圆锥破碎机,中碎设备选用标准型圆锥破碎机;细碎设备选用短头型圆锥破碎机;在采用两段破碎流程时,第二段可选用中型圆

锥破碎机。近年来设计和制造的液压圆锥破碎机,与弹簧圆锥破碎机相比,优点是:破碎力大,质量轻,外形尺寸小,价格便宜,容易实现过铁保护和调节自动化。缺点是:液压系统和动锥的支撑结构等制造比较复杂。圆锥型破碎机与对辊破碎机相比,前者的优点是:生产能力大,破碎比大;适于破碎硬矿石和中硬矿石。缺点是:不适宜处理含黏土多的矿石;排矿口不能太小,短头圆锥破碎机最小排矿口只能达到 6 mm 左右。

对辊破碎机是一种较老的破碎机。它与圆锥破碎机相比,优点是:结构简单,易于制造;适于破碎含黏土多和要求产品粒度均匀的矿石,破碎产品粒度可小于 1 ~2 mm,破碎比较高。缺点是:生产能力低,占地面积大,滚筒磨损不均匀,要经常加工修理。目前,一般仅用在处理脆性矿石,或者在工艺上要求矿石破碎时减少粉碎,以及处理量不大的中小型选矿厂。例如,在选别钨锡矿石的重选厂。

反击式破碎机属于冲击能破碎矿石的一种设备,适用于破碎中硬矿石和脆性矿石。与其他形式破碎机相比,其优点是:设备质量轻,体积小,生产能力大;结构简单,维修容易;单位电能消耗低,约比颚式破碎机节省 1/3 的电力;破碎产物粒度均匀,细粒含量多,有利于提高磨矿机的效率;能有选择性地破碎矿石,过粉碎少;破碎比高(一般为 15 ~25,高时可达 40 以上),能一次完成中碎和细碎作业的要求,简化了破碎流程,节约投资。缺点是:打击板和反击板容易磨损,需要经常更换;要求运动部件精确平衡,否则机器发生很大振动;噪声大,粉尘多。反击式破碎机虽有这些缺点,但随着科学技术的发展,材料质量的改善,这些缺点是可以逐步得到圆满解决的。煤炭、非金属矿山的破碎作业已广泛使用反击式破碎机,金属矿山选矿厂应用则减少。

国内外制造的圆锥破碎机,经过多次改进,结构日臻完善。美国、俄罗斯制造的圆锥破碎机最大规格已达 ϕ3000 mm。

为了减小破碎产品粒度,以利于节省磨矿能耗,国外在研制新型的细碎机和超细碎机方面,已取得了一定的成果,选择破碎机时应给予充分注意。

C 破碎机生产能力计算

破碎设备处理量与被破碎物料的物理性质(可碎性、密度、解理、湿度、颗粒组成等)、破碎机的类型、规格和性能,以及工艺要求(破碎比、开路或闭路作业、给矿均匀性、产品粒度)等因素有关。由于目前还没有把所有这些因素全部包括进去的理论计算方法,因此,在设计计算时,多采用经验公式进行概略计算,并根据矿山实际条件及类似厂矿生产数据加以校正。也可以依据供应商提供的性能资料选取。

48.2.2 磨矿设备

48.2.2.1 磨矿设备概述

磨矿作业是选矿生产中的一个重要工序。磨矿作业的能耗和金属消耗要占选矿厂全厂能耗和金属消耗的 60% ~75%,因此是节能降耗的关键作业,成为提高企业效益的重要课题。近 10 年来,“多碎少磨”节能工艺已经被选矿工作者认同并为之努力。磨矿机械设备也在不断改进其结构和工作参数,提高其工作效率,出现了新型磨矿设备和新结构磨矿机。

磨矿机分类如下:



选矿厂应用最广泛的是筒形磨矿机。

48.2.2.2 筒形磨矿机

A 筒形磨矿机工作原理

如图48-21所示，原料通过空心轴颈1给入空心圆筒3（其两端有端盖2和4）进行磨碎。圆筒内装有磨矿介质（钢球、钢棒、铲石等）。当圆筒绕水平轴线以一定转速回转时，装在筒内的介质和原料在离心力和摩擦力的作用下，随着筒体达到一定高位，当它们自身重力大于离心力时，便脱离筒体内壁抛射下落或滚下，而击碎矿石。同时，在磨机运转过程中，磨矿介质相互的滑动对原料也产生研磨作用。磨碎后的物料通过空心轴颈5排出。由于不断给入物料，促使筒内物料由给料端向排料端移动。湿磨时，物料被水流带走；干磨时，物料由排料机构或借风力排出筒外。

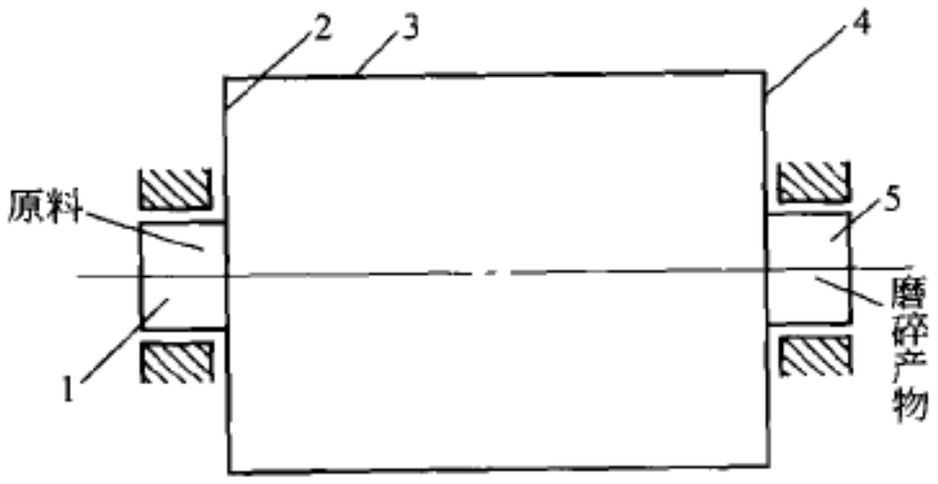


图48-21 磨矿机工作原理

1,5—空心轴颈；2,4—端盖；3—空心圆筒

B 筒形磨矿机分类

筒形磨矿机分类见表48-26。

表48-26 筒形磨矿机分类

磨机名称	磨机介质	筒体形状	筒体长度直径比（L/D）	排矿方式	传动方式	筒体支撑方式	用途
球磨机	金属球或部分异性介质	圆筒形	0.8~3	格子型，溢流型，周边型，风力（干式）	周边齿轮传动	（1）轴承支撑 （2）托辊支撑 （3）混合支撑	各工业部门
棒磨机	钢棒	圆筒形	1.5~2.6	溢流型，周边型，开口型，风力（干式）	周边齿轮传动	轴承支撑	选矿工业、化学工业
管磨机	粗磨室为金属球或钢棒，最后的细磨室用小球或钢段	中长筒形	2.0~3.5	格子型，溢流型，风力（干式）	中心转动，周边齿轮传动	轴承支撑	水泥工业、选矿工业
多室管磨机		长筒形	3.5~6				

续表48-26

磨机名称	磨机介质	筒体形状	筒体长度直径比（L/D）	排矿方式	传动方式	筒体支撑方式	用　途
自磨机（半自磨机）	矿石本身最大块度一般为300 ~400 mm（添加2%~10%磨球）	短筒形	0.2~0.3	格子型，风力（干式）	周边齿轮传动	轴承支撑	选矿工业、化学工业、建材工业
砾磨机	矿石或砾石（块度为50~100 mm）	圆筒形	1.3~1.5	格子型，溢流型	周边齿轮传动	（1）轴承支撑 （2）托辊支撑 （3）混合支撑	选矿工业、化学工业、硅酸盐工业

通常，棒磨机用于粗磨作业，中国选矿厂应用较少；球磨机适于粗磨和细磨作业，应用十分广泛；自磨机在中国选矿厂应用也较多，一般用于矿石粗碎后的粉磨作业，可省去中细碎工序；砾磨机在中国选矿厂应用很少，一般用于细磨作业。

a　自磨机

自磨机最早出现于20世纪初（约在1905年），磨机使用似球状、河卵石作为磨矿介质。进入20世纪30—40年代，选矿工作者开始研制大直径短筒形自磨机，几经变化，直到20世纪90年代取得了重大进展，特别是在磨机中加入少量磨球的半自磨机，其工艺取得重大突破。

国外半自磨机最大规格已达到ϕ12 m，日处理能力已达到10000 t/台以上，因此，建设大型矿山都优先考虑使用半自磨机加球磨机破碎的SAM + B + C流程。

中国生产自磨机和半自磨机的制造厂家主要是沈阳重型和洛阳中重公司。中国最大湿式自磨机规格已经跃居世界首位，达到ϕ12.2 m × 11 m，该机是洛阳中重公司为澳大利亚Siuo铁矿制造的，处理能力可达2760 t/h，功率2800 kW；2008年该公司为内蒙古乌努格土山铜钼矿提供ϕ8.8 m × 4.8 m大型半自磨机，该机在设计上采用一系列先进技术，其技术水平与美卓公司产品不相上下。自磨机结构见图48-22，其技术参数见表48-27。

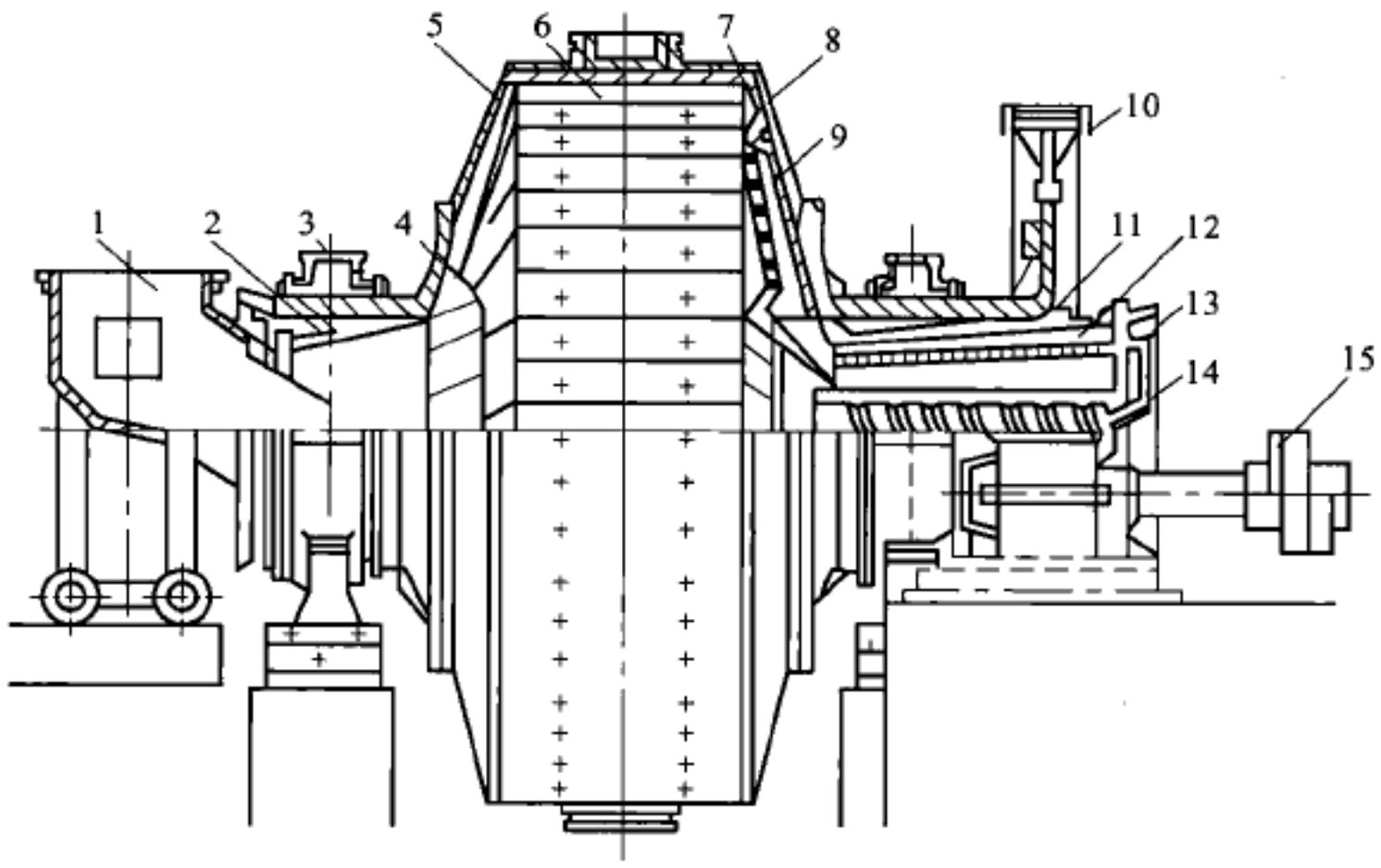


图48-22　ϕ5500 × 1800湿式自磨机结构示意图

1—给矿漏斗；2，11—轴颈内套；3—主轴承；4—给矿端波形衬板；5—给矿端盖衬板；6—提升衬板；7—筒体；8—排矿端波形衬板；9—格子板；10—齿轮传动装置；12—锥形筒筛；13—螺旋自返装置；14—排矿口；15—弹性联轴节

表 48-27 湿式自磨机技术参数

型号规格	筒体直径/mm	筒体长度/mm	给矿粒度/mm	主电动机				润滑站规格/r·min⁻¹	最重部件质量/t	质量(不含电动机)/t
				型 号	功率/kW	转速/r·min⁻¹	电压/V			
MZS2409	2400	900	≤250	$Z_2$111	55	600	220	16	2.044	27.5
MZS4010	4000	1400	<350	JR138-8	245	735	380	35	7.93	63.94
MZS5518	5500	1800	<400	TDMK800-36	800	167	3000/6000	50	26.72	159.5
NZS7525	7500	2500	<400	TM2500-16/2150	2500	375	6000	100	21.408	454.9
NZS7528	7500	2800	<400	TM2500-16/2150	2500	375	6000	100	28.13	463.82

b 棒磨机

棒磨机在中国由于其工作介质是长钢棒,补加困难,而且钢棒在磨损后易产生缠绕,故应用不够普遍,仅限于稀贵金属矿山。由于矿石易产生过粉碎而影响选别效果,多采用小规模棒磨机进行磨矿,大型矿山仅包钢选矿厂一家第一段磨矿采用棒磨机。棒磨机结构和溢流型球磨机类似,要注意,棒磨机筒体长度与筒体直径之比不能小于1.5,否则磨机不能正常运转。

c 球磨机

球磨机是国内最广泛使用的粉磨设备,其中格子型和溢流型球磨机是选矿工业及其他工业部门最常用的粉磨设备;钢球磨煤机主要用来粉磨各种硬度的煤炭,为热电厂的发电机锅炉和各有关工业部门制备合成煤粉燃料;管磨机包括粉磨水泥原料的原料磨和粉磨各种型号水泥熟料的水泥磨,主要用于水泥厂和有关工业部门粉磨其他物料。

现在,中国生产的球磨机比较先进,如采用了气动离合器、动静压轴承、喷射润滑装置以及耐磨的铸钢衬板,并配备了自动控制装置。同时,近20年来,球磨机也在向大型化发展,例如:一重和中重生产的格子型球磨机,直径分别达到5.2 m和4 m,长度达到6.4 m和6.7 m,其溢流型球磨机直径分别达到5.03 m和5 m,长度达到8.0 m和8.35 m;一重生产的钢球磨机直径达3.8 m,中重和一重生产的管磨机直径达到2.4 m和3.5 m,长度达到13 m和11 m。现在球磨机有数十种规格,磨机的自动控制程度也在不断提高。尽管如此,国产球磨机在规格和自动控制等方面仍与国外先进水平存在一定差距。

洛阳中重公司于2009年已成功制造了ϕ7.93 m×13.6 m超大型溢流球磨机,该机是世界上最大规格球磨机;该公司2008年还为内蒙古乌努格土山铜钼矿提供了2台ϕ6.2 m×9.5 m大型球磨机,已投入试生产,自动化程度有很大提高。

球磨机的规格用筒体直径×长度表示。但是,国内球磨机的型号规格表示方式目前各制造厂仍不统一。如ϕ900×1800溢流型球磨机表示为MQY90/180、MQY0918、MQY900×1800等;对于格子型球磨机,一些生产厂无论是湿式还是干式均用MQG表示,有的厂家则用MQS表示湿式,MQG表示干式,不过文字说明一般都能分清楚。沈阳重型公司球磨机的型号规格表示比较规范。

下面以ϕ2700×3600格子型球磨机(见图48-23)为例,说明筒形磨矿机的基本结构。磨矿机是由筒体部、给料部、传动部、支撑部组成,通常采用滚动轴承或滑动轴承支撑,磨机筒体传动部通过联轴节、减速机和筒体上的齿轮驱动磨机。大小齿轮润滑采用脂润滑,支撑轴承采用稀油润滑,耐磨衬里通常采用ZMn13,但不是理想的耐磨材质。格子型球磨机技术参数见表48-28。

表 48-28　MQS 湿式格子型球磨机技术参数

型　号		MQS																	
规　格		0909	0918	1212	1224	1515	1530	2122	2130	2721	2727	2736	3230	3236	3245	3639	3645	3650	6600
图　号		K9272	K9273	K9261	K9260	K92513	K92514	K9245	K92411	K9235	K9236	K9237	K9225	K9226	K9221	K9216	K9212	K92112	K9214
筒体直径/mm		900		1200		1500		2100		2700			3200			3600			
筒体长度/mm		900	1800	1200	2400	1500	3000	2200	3000	2100	2700	3600	3000	3600	4500	3900	4500	5000	6000
旋转方向		左　右																	
介质装入量/t		0.96	1.92	2.4	4.8	5	10	15	20	23	29	39	46	58	65	75	90	96	120
产量/$t \cdot h^{-1}$		0.22～1.07	0.44～2.14		0.4～5.8	1.4～4.5	2.8～9	按工艺条件定						95～110		170			230
电动机	型　号	Y225S-8	Y225M-8	Y250M-8	Y315S-8	JR115-8	JR125-8	JR128-8	JR137-8	JR147-8	JR148-8	TDMK 400-32	TDMK 500-36	TDMK 630-36	TDMK 800-36	M1000 36/3600	TDMK 1250-40	M11400 40/3250	TDMK 1600-40
	功率/kW	17	22	30	55	60	95	155	210	260	310	400	500	630	800	1000	1250	1400	1600
	转速/$r \cdot min^{-1}$	720	730			725		730	735	735		187.5	167				150		
	电压/V	380				380		380		3000		6000	6000						
机器外形尺寸	长/m	4.75	5	5.2	6.5	5.77	7.6	8	8.8	9.28	9.9	11.9	13.7	14.3	12.7	15	15.2	17.6	17
	宽/m	2.21	2.28	2.8		3.3		4.7		5.5		5.7	6.76		7.2		7.75		8.8
	高/m	2.05		2.54		2.7		4.4		4.5	4.4	4.5	5.1	5.2	5.7	6.3			6.5
机器总质量/t		4.62	5.34	11.4	13.43	3.9	17.4	42.2	45	62	66	77	107.7	114.7	126	145	159.7	158	189
备　注		机器总质量不含电机重																	

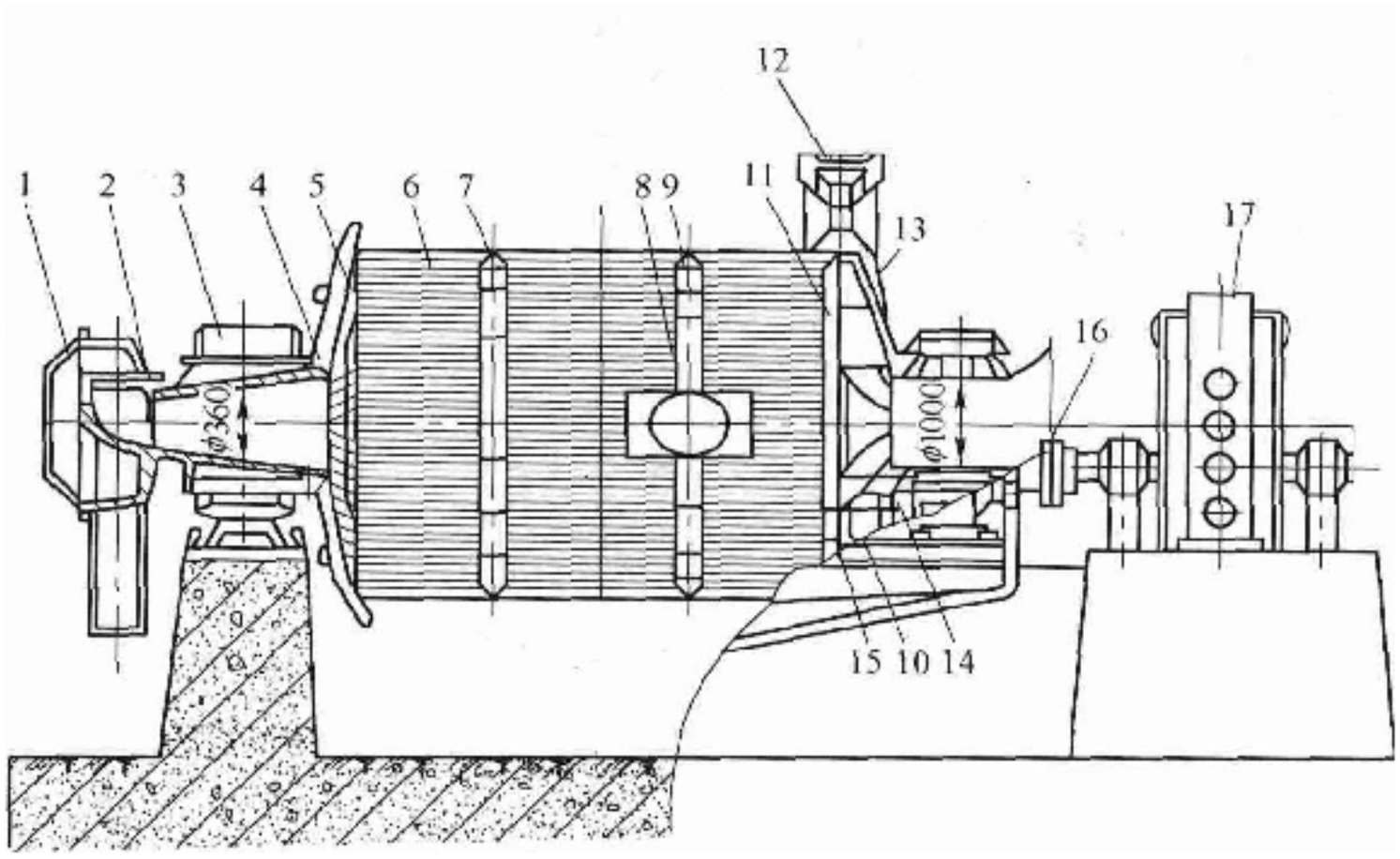


图 48-23 φ2700×3600 格子型球磨机结构

1—联合给料器;2,14—轴颈内套;3—主轴承;4—给料端盖;5—扇形衬板;6—筒体;7—衬板;8—人孔;9—楔形压条;10—中心衬板;11—格子衬板;12—齿圈;13—排料端盖;15—楔块;16—弹性联轴节;17—电动机

国外在大型球磨机中采用硬镍金属耐磨铸件,高锰合金铸件也很多见。近年来,大型球磨机中推出高耐磨镍铬钢金属铸钢,耐磨性能得到了很大提高。橡胶衬板多用于再磨磨机,磁性衬板多用于铁矿石选厂中。

溢流型球磨机结构见图 48-24,圆锥型球磨机结构见图 48-25。溢流型球磨机技术参数见表 48-29,圆锥型球磨机技术参数见表 48-30。

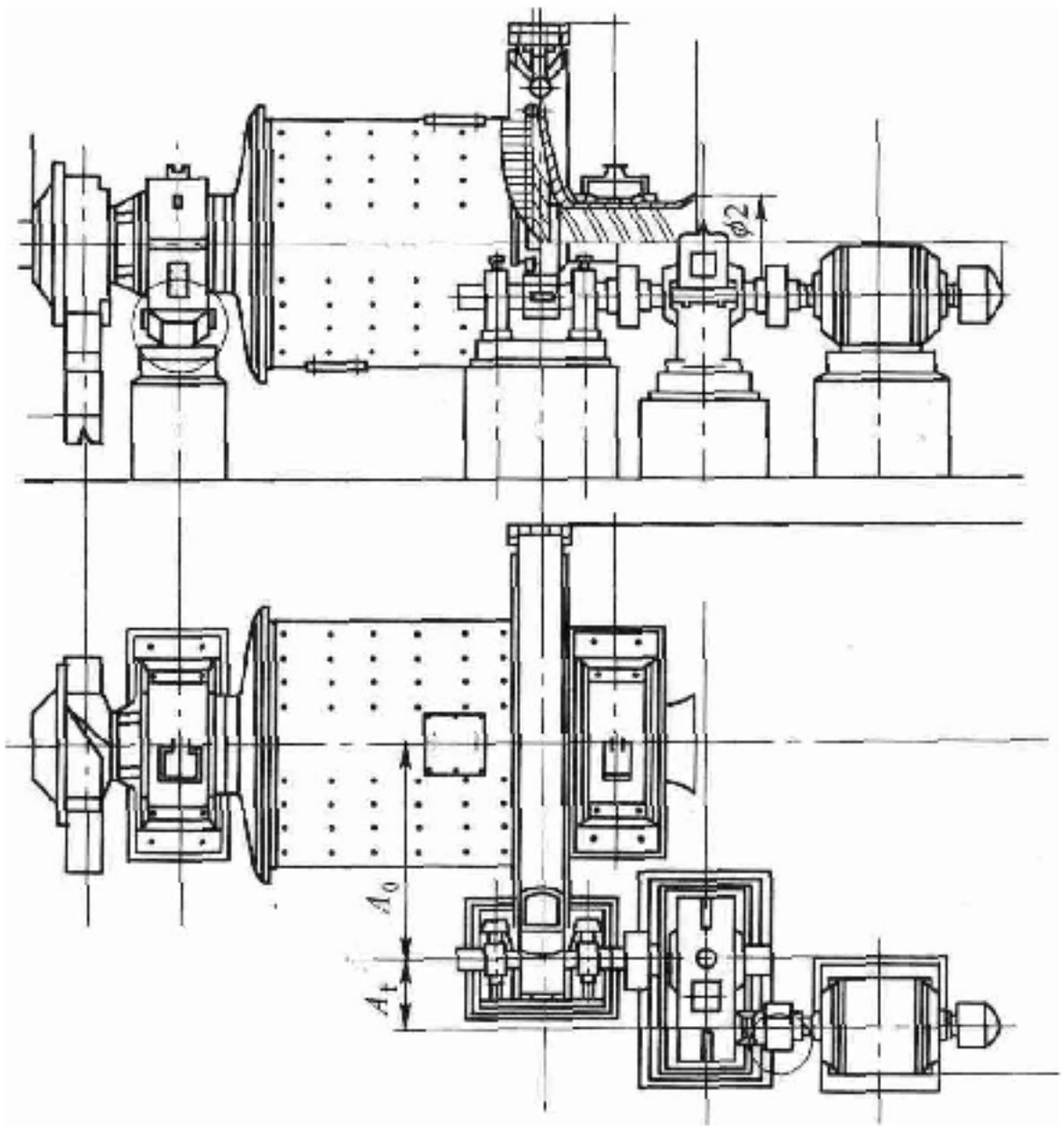


图 48-24 溢流型球磨机结构

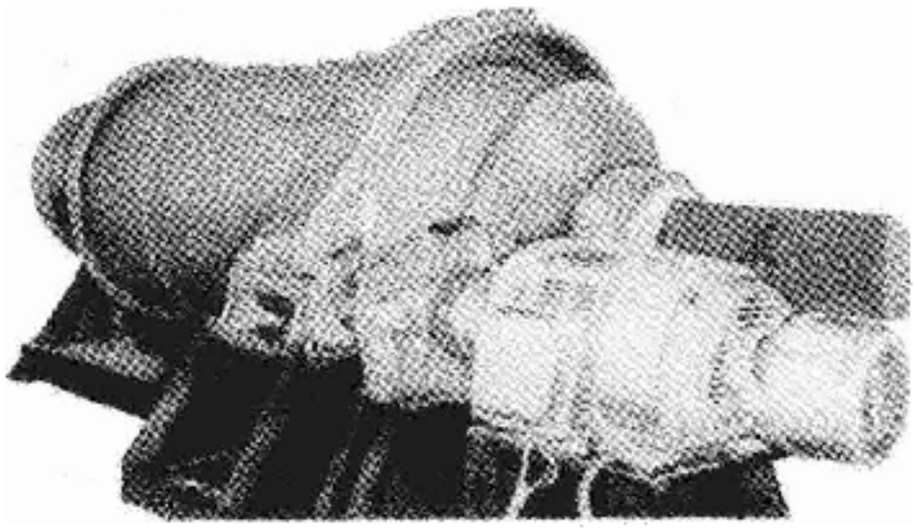


图 48-25 圆锥型节能球磨机

表 48-29 MQY 溢流型球磨机技术性能

型号		MQY													
规格		0918	1224	1530	2130	2136	2721	2736	2740	3245	3254	3645	3650	3660	5064
图号		K9274	K9264	K92519	K9247	K2112	K9234	K9238	K9231	K9227	K92211	K9217	K92111	K9219	K9291
筒体直径/mm		90	1500	2100	2700		8200			3600					5030
筒体直径/mm		1800	2400	3000		3600	2100	3000	4000	4500	5400	4500	5000	6000	6400
旋转方向		左 右													
介质装入量/t		1.66	4.8	8	18	20	24	39	38	61	73	76	86	102	208
产量/t·h^{-1}		0.37～1.8	0.36～5.18	按工艺条件定											
主电动机	型号	Y225M-8	Y315S-8	JR125-8	JR137-8		JR1410-8	TDMK400-32							
	功率/kW	22	55	95	210		280	400		630	1000		1250		2600
	转速/r·min^{-1}	730		725	735		740	187.5		167			150		200
	电压/V	380								6000					
机器外形尺寸	长/m	5.08	6.63	7.44	8.8	9.2	9.4	11.4	11.85	14.6	15.8	15.0	17.157	17.0	14.0
	宽/m	2.3	2.8	3.34	4.7		5.6	5.6	5.667	6.7		7.2	7.75	7.7	8.2
	高/m	2.02	2.5	2.76	4.4		4.7	4.3	4.496	5.2	5.1	6.3	6.326	6.3	9.0
机器总质量/t		5.4	12.24	16.28	43.2	66.8	63.9	70	78.8	312	121	135	145	154	29
备注		机器总质量不含电机质量													

表 48-30 圆锥型球磨机技术性能

型号	筒体直径/mm	筒体长度/mm	筒体转速/r·min^{-1}	电动机			有效容积/m^3	最大装球量/t	外形尺寸/mm			质量/kg
				型号	功率/kW	转速/r·min^{-1}			长	宽	高	
GZM0912	900/675	900/300	41.57	Y1601-6	11	970	0.59	1	3271	1815	1400	4263
GZM0916	900/675	1350/300	41.57	Y1801-6	15	970	0.83	1.42	3786	1815	1400	4844
GZM0918	900/675	1500/300	41.57	Y1861-6	15	970	0.91	1.56	3936	1815	1400	5100
GZN0921	900/675	1800/300	41.57	Y2001-6	18.5	970	1.07	1.84	4301	2076	1400	5420
GZM1216	1200/900	1200/400		Y2001-6	22	970	1.67	2.87	3912	2076	1620	6500
GZM1220	1200/900	1600/400		Y225M-6	30	980	2.14	3.68	4443	2138	1620	7300
GZM1224	1200/900	2000/400		Y250M-6	37	980	2.61	4.49	5088	2138	1670	9300
GZM1226	1200/900	2200/400		Y250M-6	37	980	2.84	4.88	5288	2168	1670	9600
GZM1228	1200/900	2400/400		Y280S-6	45	980	3.07	5.28	5558	2740	1670	10160
GZM1520	1500/1200	1500/500		Y280M-8	45	740	2.84	4.88	4825	2740	2110	12890
GZM1523	1500/1200	1800/500		YR280S-8	55	723	3.29	5.66	5355	2740	2110	13913
GZM1526	1500/1200	2100/500		YR280S-8	55	723	3.74	6.43	5635	2740	2110	14664
GZM1529	1500/1200	2400/50		YR250M-8	75	725	4.19	7.2	6037	2740	2160	16910
GZM1535	1500/1200	3000/500		YR280M-8	75	725	5.08	8.74	6637	2740	2160	18462
GZM2131	2100/1670	2500/600		JR128-8	155	725	8.6	14.8	7663	3775	3003	36500
GZM2136	2100/1670	3000/600		JR136-8	180	735	10.1	17.4	8163	3775	3003	41000
GZM2727	2700/2287.5	2150/550		JR137-8	210	735	12.9	22.9	7043	4897	4385	55800
GZM2733	2700/2287.5	2750/550		JR138-8	245	735	15.9	28	8443	4897	4385	62351
GZM2742	2700/2287.5	3650/650		JR157-8	320	740	20.5	36.5	9528	5152	4385	71221

注：1. 最大装球量按介质充填系数为40%、介质(钢球)的假密度为4.3计算；

2. 设备总质量为计算值，实际质量略大5%～8%。

滚动轴承应用于球磨机最早是1969年北京矿冶研究总院设计的磁性材料生产的ϕ900×2000球磨机,随后又推出ϕ1500×3000滚动轴承球磨机,20世纪80年代至90年代中期,很多中小球磨机制造厂家,也都纷纷推出了滚动轴承球磨机。

48.2.2.3 其他类型磨矿机

金属矿山很少采用其他类型磨矿机,近年来,介于破碎作业和磨碎作业之间的一些类似磨机的设备在工业生产中得到一定程度运用,如高压辊磨机、柱磨机,国外一些大型矿山采用大规格立式搅拌磨机(塔磨机),对精矿进行再选(细磨),如美卓公司设计的大型铜矿中采用的500~1 000 m^3塔磨机。

A 高压辊磨机

高压辊磨机工作原理及结构见图48-26,高压辊磨机技术参数见表48-31。

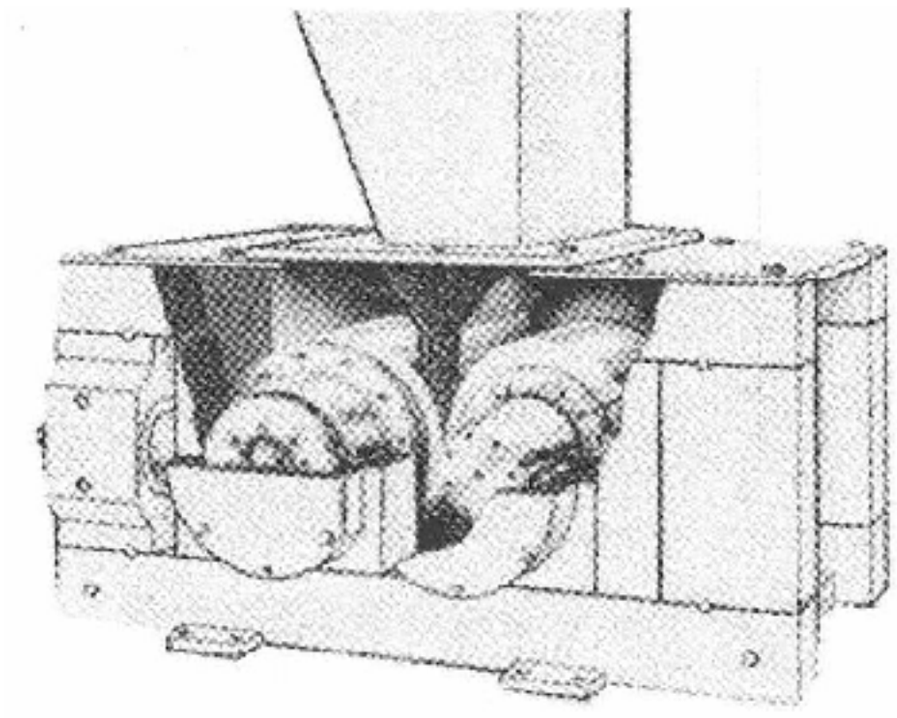


图48-26 高压辊磨机工作原理及结构

表48-31 高压辊磨机技术参数

型号规格	ϕ800×150	ϕ1000×260	RPV100-40	RPV100-63	RPV115-100
图 号	J404	J405	J408	J412	J415
挤压辊直径/mm	800	1000	1000	1000	1 150
挤压辊宽度/mm	150	260	400	630	1000
主电动机功率/kW	2×55	2×115	2×200	2×315	2×500
入料粒度/mm	≤50	≤60	≤60	≤60	≤60
入料温度/℃			≤150		
入料水分/%			≤15		
生产能力/t·h^{-1}	30	50	90	150	240
产品粒度/mm			25% -0.09 65%~80% -2.0		
质量(含电机)/t	16	30	28	45	82

注:1. ϕ800×150和ϕ1000×260两种规格全部采用国内配件,其他三种规格目前需要国外配主轴承;

2. 生产能力和产品粒度等参数与物料特性有关,需对物料样品试验后才能确定其准确数值;

3. 表中所列数值适用于三角皮带传动方式,亦可根据用户要求设计制造万向节轴传动方式的辊磨机;

4. 该厂根据用户要求设计制造表中所列型号以外的非系列辊磨机;

5. 表中技术参数为洛阳中重生产的高压辊磨机技术参数。

高压辊磨机是德国率先推出的新型粉碎设备,既可以进行细破碎又可以进行粗磨,常用于粉磨作业。高压辊磨机最大的特点是两辊尾部设有液压加压装置,上部采用压力式给料,有点类似轧钢机的工作,将被粉碎的物料强制给进双辊之间被碎带,双辊施力后,岩石物料被压成

饼状产物。物料间的相互作用,提高了能的利用率,可以大幅度节省磨碎作业能耗,其产品中-3 mm 粒级含量高达 60%~70%,因此,为细磨作业创造了良好的工作条件。20 世纪 80 年代中期,洛阳中重从德国 KHD 公司引进了高压辊磨机制造技术,现已有多种规格辊压机供应。

B 搅拌球磨机(塔磨机)

立式搅拌球磨机被认为是一种"智能"型磨机,适用于细磨、超细磨,不仅节能,而且还能控制物料粉碎过程。其最大给料粒度可在 5 mm,能"精确"磨出理想的细粒产品。最大规格立式搅拌磨机,装机容量可达 1125 kW,与筒形磨机相似,具有制造成本低、运行成本低、占地面积小、噪声低、操作安全等优点。

Metso 公司生产的 S 型立式搅拌磨机结构见图 48-27,其性能参数见表 48-32。

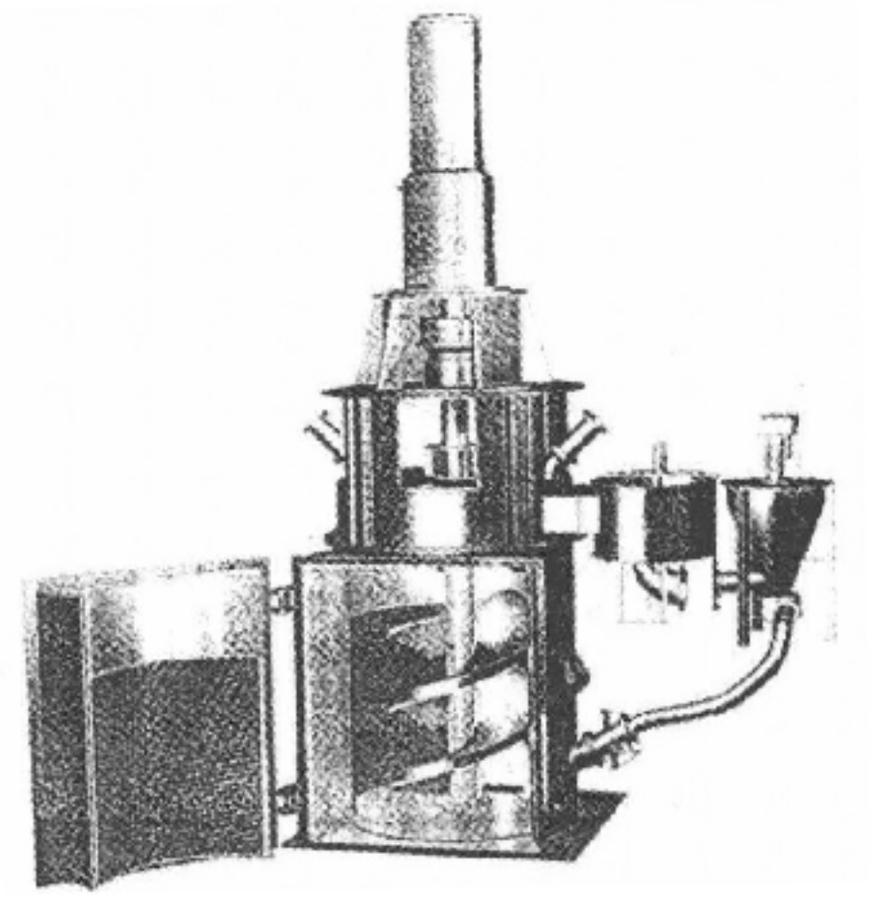


图 48-27 立式搅拌磨机

表 48-32 立式搅拌磨机性能参数

型 号	高/mm(in)	宽/mm(in)	长/mm(in)	最大功率/kW(hp)	质量(空载)/t
VTM-20-LS	7060(278)	1325(52)	1520(60)	15(20)	5.5
VTM-30-LS	7180(283)	1325(52)	1520(60)	22(30)	5.9
VTM-50-LS	7460(294)	1520(60)	1780(70)	37(50)	8.2
VTM-100-LS	7900(311)	1700(67)	1960(77)	45(60)	8.8
VTM-150-LS	8740(344)	2310(91)	2670(105)	75(100)	12.5
VTM-200-LS	9780(385)	2310(91)	3670(105)	112(150)	17.9
VTM-300-LS	10160(400)	3180(125)	3660(144)	150(200)	19.6
VTM-400-LS	11320(446)	3380(133)	3910(154)	224(300)	50.0

48.3 筛分、分级设备

48.3.1 筛分机械设备

48.3.1.1 概述

筛分机械设备是人类生产和生活中不可缺少的工具,已有数千年的历史。近代工业筛分机已经成为工业生产的通用机械设备,广泛应用于各工业生产中。金属矿山采用的筛分机械设备可以粗分为定筛和动筛两大类,筛分机分类如下:

- 筛分机械设备
 - 定筛
 - 格筛
 - 棒条筛
 - 细筛
 - 动筛
 - 滚轴筛
 - 摇动筛
 - 筒筛
 - 回流筛
 - 振动筛
 - 共振动筛
 - 惯性振动筛
 - 振动细筛
 - 圆振动筛
 - 直线振动筛
 - 椭圆振动筛
 - 复合振动筛
 - 限定中心圆振动筛
 - 不定中心圆振动筛
 - 自定中心圆振动筛
 - 轴偏心式
 - 块偏心式

工业生产中应用最广泛的是自定中心式圆振动筛和直线振动筛。近年来，由于选矿工业的发展，振动细筛也被广泛应用于磨机闭路分级系统中。

48.3.1.2 圆振动筛

A YA型轴偏心式圆振动筛

中国生产的偏式圆振动筛有YA型、YAH型、SZZ型几种类型，YA型圆振动筛是原鞍山矿山机械总厂（现为辽宁志远筛子王制造有限公司）于20世纪80年代引进美国R S公司Replo－f 100型筛分机的技术后推出的具有国际先进水平的筛分机。

YA系列和YAH系列圆振动筛的筛体运动轨迹为圆，该系列筛分机采用环槽铆钉冷铆筛框架结构、大游隙轴承稀油润滑，偏心轴式振动器（简称偏心式）具有结构合理、坚固耐用、噪声低和维护方便等特点。全系列共有40种规格，可供选矿、选煤、建材、电力及化工等部门做物料干式筛分使用。圆振动筛分为单层和双层，并有标准型和重型之分。YA系列为标准型，YAH系列为重型。YA型圆振动筛外貌见图48-28，其技术参数见表48-33。

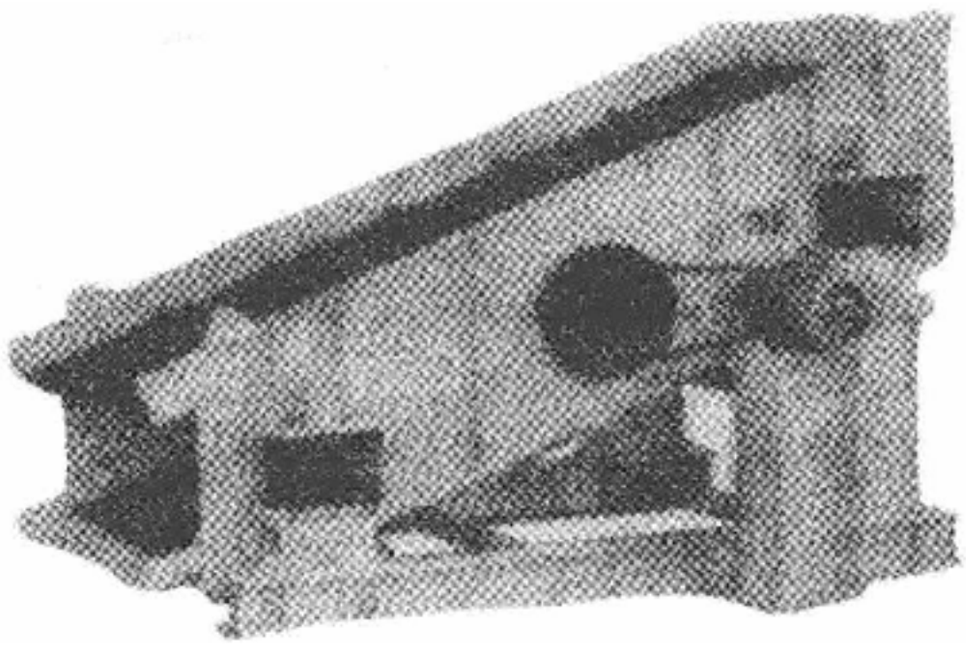


图48-28 YA型圆振动筛外貌

表48-33 YA型圆振动筛技术参数

型号规格	筛面					给料粒度/mm	处理量/t·h^{-1}	圆振动筛振次/次·min^{-1}	双振幅/mm	电动机		外形尺寸（长×宽×高）/mm×mm×mm	总质量/kg
	层数	面积/m^2	倾角/(°)	筛孔尺寸/mm	结构					型号	功率/kW		
YA－1236	1	4.3	20	6～50	编织	≤200	75～245	845	9.5	Y160M－4	11	3757×2364×2456	4905
2YA－1236	2	4.3	20	6～50	编织	≤200	75～245	845	9.5	Y160M－4	11	3757×2364×2456	5311
YA－1530	1	4.5	20	6～50	编织	≤200	80～255	845	9.5	Y160M－4	11	3184×2670×2280	4675
YA－1536	1	5.4	20	6～50	编织	≤200	95～310	845	9.5	Y160M－4	11	3757×2670×2419	5137
2YA－1536	2	5.4	20	6～50	编织	≤200	95～310	845	9.5	Y160L－4	15	3757×2715×2419	5624
YAH－1536	1	5.4	20	30～150	冲孔	≤400	240～660	755	11.0	Y160M－4	11	3757×2670×2437	5621
2YAH－1536	2	5.4	20	30～150 5～50	上冲孔下编织	≤400	240～660	755	11.0	Y160L－4	15	3757×2715×2437	6045
YA－1542	1	6.3	20	6～50	编织	≤200	110～360	845	9.5	Y160M－4	11	4331×2670×2655	5515
2YA－1542	2	6.3	20	6～50	编织	≤200	110～360	845	9.5	Y160L－4	15	4331×2715×2675	6098
YA－1548	2	7.2	20	6～50	编织	≤200	125～410	845	9.5	Y160L－4	15	4904×2715×2854	5918
2YA－1548	1	7.2	20	6～50	编织	≤200	125～410	845	9.5	Y160L－4	15	4904×2715×2861	6321
YAH－1548	2	6.5	20	60～150	冲孔	≤400	320～780	755	11.0	Y160L－4	15	4904×2715×2861	6842
2YAH－1548	1	6.5	20	30～150 6～50	上冲孔下编织	≤400	320～780	755	11.0	Y160L－4	15	4904×2715×2943	7404

续表 48-33

型号规格	筛面					给料粒度/mm	处理量/t·h⁻¹	圆振动筛振次/次·min⁻¹	双振幅/mm	电动机		外形尺寸（长×宽×高）/mm×mm×mm	总质量/kg
	层数	面积/m²	倾角/(°)	筛孔尺寸/mm	结构					型号	功率/kW		
YA-1836	2	6.5	20	6~50	编织	≤200	115~370	845	9.5	Y160M-4	15	3757×2915×2419	5205
2YA-1836	1	6.5	20	6~50	编织	≤200	115~370	845	9.5	Y160L-4	15	3757×2915×2419	5946
YAH-1836	2	6.5	20	30~150	冲孔	≤400	290~800	755	11.0	Y160M-4	11	3757×2915×2437	5900
2YAH-1836	1	6.5	20	30~150 6~50	上冲孔 下编织	≤400	290~800	755	11.0	Y160L-4	15	3757×3020×2437	6553
YA-1842	2	6.5	20	6~50	编织	≤200	135~436	845	9.5	Y160L-4	15	4331×3020×2675	5829
2YA-1842	1	7.6	20	6~50	编织	≤200	135~430	845	9.5	Y160L-4	15	4331×3020×2675	6437
YAH-1842	2	7.6	20	30~150	冲孔	≤400	340~900	755	11.0	Y160L-4	15	4331×3020×2700	6352
2YAH-1842	1	8.6	20	30~150 6~50	上冲孔 下编织	≤400	340~900	755	11.0	Y160L-4	15	4331×3020×2700	7037
YA-1848	2	8.6	20	6~50	编织	≤200	150~490	845	9.5	Y160L-4	15	4904×3020×2675	6289
2YA-1848	2	8.6	20	6~50	编织	≤200	150~490	845	9.5	Y160L-4	15	4904×3020×2861	6624
YAH-1848	1	8.6	20	30~150	编织	≤400	385~1000	755	11.0	Y160L-4	15	4904×3020×2943	7122
2YAH-1848	2	8.6	20	30~150 6~50	上冲孔 下编织	≤400	80~255	845	9.5	Y160L-4	15	4904×3020×2861	7740
YA-2148	1	10	20	6~50	编织	≤200	175~570	748	9.5	Y180M-4	18.5	4945×3423×3515	9033
2YA-2148	2	10	20	6~50	编织	≤200	175~570	748	9.5	Y180L-4	22	4945×3463×3515	10532
YAH-2148	1	10	20	30~150	冲孔	≤200	455~1200	708	11.0	Y180M-4	18.5	4945×3423×3501	10430
2YAH-2148	2	10	20	30~150 6~50	上冲孔 下编织	≤400	455~1200	708	11.0	Y180L-4	22	6092×3463×3501	11190
YA-2160	1	12.6	20	6~50	编织	≤200	220~715	748	9.5	Y180M-4	18.5	6092×3423×3674	9926
2YA-2160	2	12.6	20	6~50	编织	≤200	220~715	748	9.5	Y180L-4	22	6092×3423×3674	11240
YAH-2160	1	12.6	20	30~150	冲孔	≤400	565~1400	708	11.0	Y200L-4	30	6116×3619×3849	12490
2YAH-2160	2	12.6	20	30~150 6~50	上冲孔 下编织	≤400	565~1400	708	11.0	Y200L-4	30	6116×3619×3840	13858
YA-2448	1	11.5	20	6~50	编织	≤200	200~650	748	9.5	Y180M-4	18.5	4945×3728×3473	9834
YAH-2448	1	11.5	20	30~150	冲孔	≤400	515~1300	708	11.0	Y200L-4	30	4970×3925×3638	11830
2YAH-2448	2	11.5	20	30~150 6~50	上冲孔 下编制	≤400	515~1300	708	11.0	Y200L-4	30	4970×3925×3638	13012
YA-2460	1	14.4	20	6~50	编织	≤200	250~810	748	9.5	Y200L-4	30	6091×3925×3850	12240
2YA-2460	2	14.4	20	6~50	编织	≤200	250~810	748	9.5	Y200L-4	30	6291×3925×3850	13583
YAH-2460	1	14.4	20	30~150	冲孔	≤400	645~1500	708	11.0	Y200L-4	30	6291×3925×3846	13096
2YAH-2460	2	14.4	20	30~150 6~50	上冲孔 下编制	≤400	645~1500	708	11.0	Y200L-4	30	6291×3925×3846	14455

注：表中处理量范围是依据松散密度为 0.95 t/m³ 的煤按上层筛面最大和最小筛孔进行干式分级给定的，分级物料中筛孔尺寸之半的颗粒含量占 40%，大于筛孔尺寸的颗粒含量占 25%，筛分效率为 90%。

B YK 型块偏心式圆振动筛

YK 系列圆运动振动筛是原鞍山矿山机械总厂参照德国 KHD 公司 USK 筛分机结构并吸收美国、日本著名公司名牌产品的先进技术设计而成。该机用于选矿、选煤、建材、水力、轻工、建筑等部门作物料干式筛分用，亦可适于老厂改造取代同规格的老式单轴筛及自定中心振动筛，具有振动强度高、处理能力大、筛分效率高等特点。该系列筛分机采用电机直接

拖动振幅可调块偏心结构的振动器，结构较 YA 系列简单，制造容易，故中、小筛分机厂多生产 YK 系列筛分机。德国筛分机有单层、双层两种，中国中小型筛分机厂为满足客户需要，开发了三层和四层系列圆运动振动筛。一般来说，四层振动筛效果不佳。

YK 型圆运动振动筛外貌见图 48-29，主要技术参数见表 48-34。

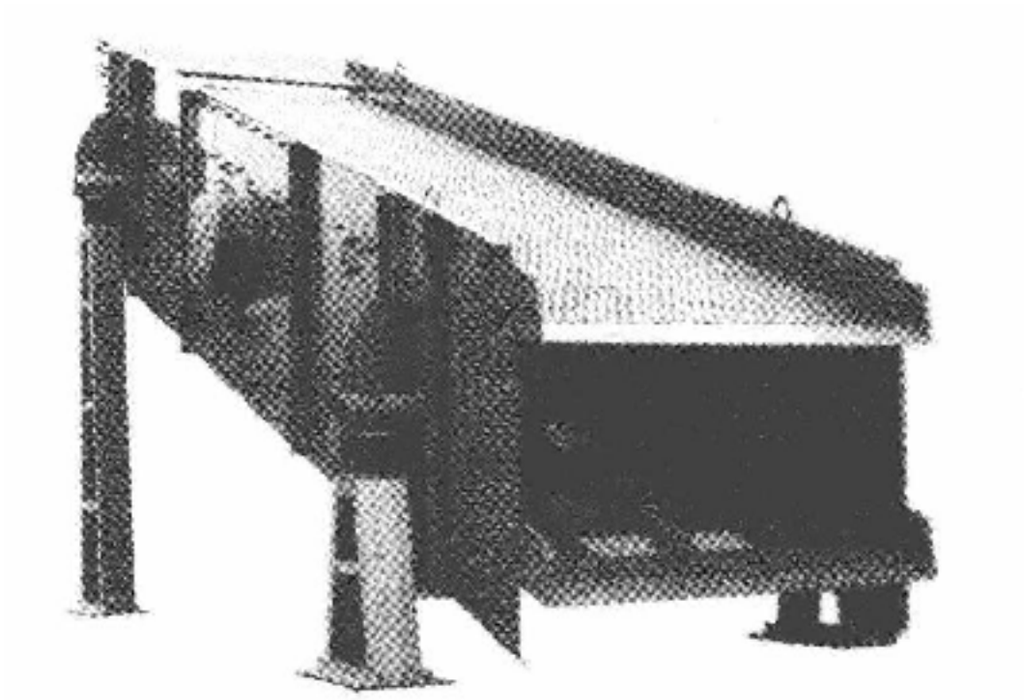


图 48-29 YK 型圆运动振动筛外貌

表 48-34 YK 型圆运动振动筛技术参数

型号规格	筛面					给料粒度/mm	处理量/t·h^{-1}	圆振动筛振次/次·min^{-1}	双振幅/mm	电动机		外形尺寸（长×宽×高）/mm×mm×mm
	层数	面积/m^2	倾角/(°)	筛孔尺寸/mm	结构					型号	功率/kW	
YK-1230	1	3.6	15~30	3~50	编织冲孔	≤200	233	970	6~10	Y160M-6	7.5	2050
2YK-1230	2	3.6	15~30	3~50		≤200	233	970	6~10	Y160L-6	11.0	3128
YK-1445	1	6.3	15~30	3~50		≤200	272	970	6~10	Y160L-6	11.0	3060
2YK-1230	2	6.3	15~30	3~50		≤200	272	970	6~10	Y200L$_1$-6	18.5	4900
YK-1645	1	7.2	15~30	3~50		≤200	310	970	6~10	Y180L-6	15.0	3590
2YK-1645	2	7.2	15~30	3~50		≤200	310	970	6~10	Y200L$_1$-6	18.5	5750
YK-1845	1	8.1	15~30	3~50		≤200	350	970	6~10	Y180L-6	15.0	3980
2YK-1845	2	8.1	15~30	6~100		≤400	524	740	12~14	Y255M-8	22.0	6680
YK-2045	1	9.0	15~30	3~50	橡胶	≤200	288	970	6~10	Y180L-6	15.0	4200
2YK-2045	2	9.0	15~30	6~100		≤400	582	740	12~14	Y255M-8	22.0	6780
YK-2060	1	12.0	15~30	3~50		≤200	288	970	6~10	Y200L$_1$M-6	18.5	5700
2YK-2060	2	12.0	15~30	6~100		≤400	582	740	12~14	Y250M-8	30.0	9150
YK-2445	1	10.8	15~30	3~50		≤200	466	970	6~10	Y225S-8	18.5	5980
2YK-2445	2	10.8	15~30	6~100		≤400	700	740	6~10	Y250M-8	30.0	8128
YK-2460	1	14.4	15~30	60~150	聚氨酯	≤400	700	740	6~10	Y225M-8	22.0	6590
2YK-2460	2	14.4	15~30	6~100		≤400	700	740	6~10	Y280S-8	37.0	9150
YK-3050	1	15.75	15~30	6~100		≤400	875	740	12~14	Y250M-8	30.0	7070
2YK-3050	2	15.75	15~30	6~100		≤400	875	740	12~14	Y280S-8	37.0	11160
YK-3060	1	18.0	15~30	6~100		≤400	875	740	12~14	Y250M-8	30.0	8500
2YK-3652	1	18.9	15~30	6~100		≤400	1050	740	12~14	Y255M-8	30.0	8195

C DYS 大型圆运动振动筛

DYS 大型圆运动振动筛是在消化、吸收美国先进筛机 YA 系列圆运动振动筛技术的基础上研制成功的。在双电机驱动的两轴之间通过齿形皮带连接使两轴运动保持同步性。当编织筛孔尺寸小于25 mm 时,筛网下面设有振打球。全系列共有6 种规格,可供选矿、选煤、建材、电力及化工等部门作物料干式筛分用。DYS 大型圆运动振动筛结构见图 48-30,其主要技术参数见表 48-35。

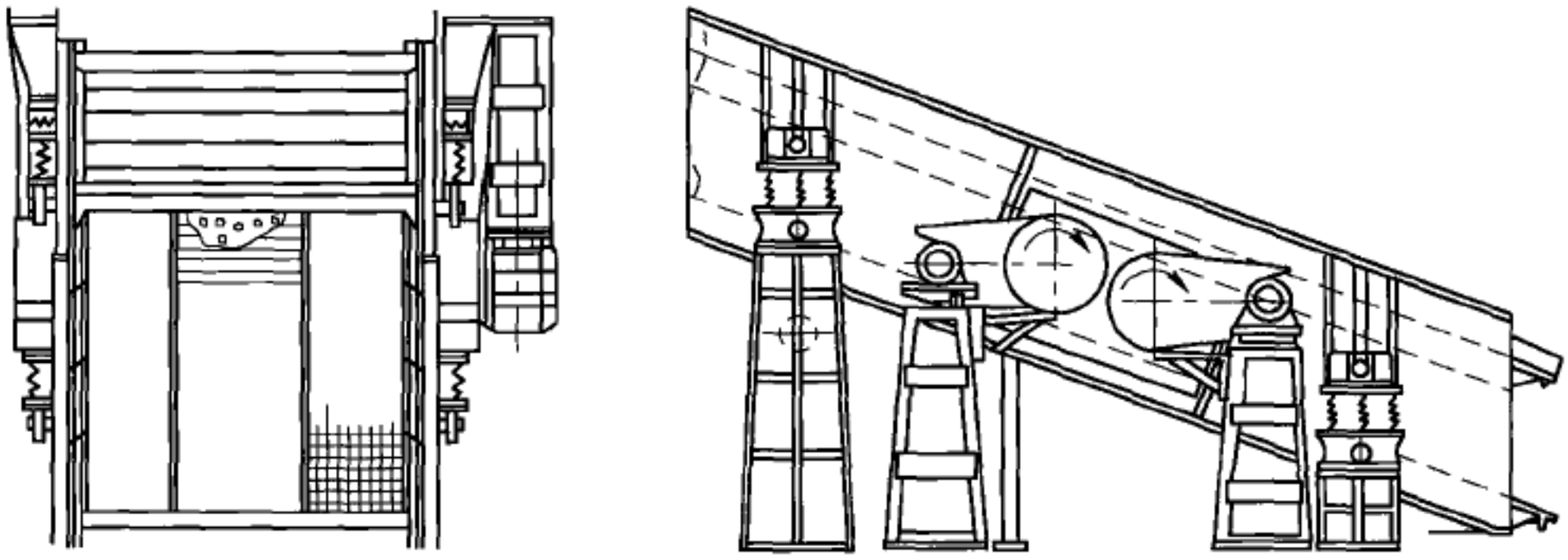


图 48-30 DYS 大型圆运动振动筛结构示意图

表 48-35 DYS 型圆运动振动筛技术性能

型号规格	筛面					给料粒度/mm	处理量/t·h^{-1}	圆振动筛振次/次·min^{-1}	双振幅/mm	电动机		外形尺寸(长×宽×高)/mm×mm×mm	总质量/kg
	层数	面积/m^2	倾角/(°)	筛孔尺寸/mm	结构					型号	功率/kW		
DYS-3073	1	22.3	20	5~100	编织	≤300	220~1300	708	12	Y200L-4	30×2	7290×4713×4644	24000
2DYS-3073	2	22.3	20	上:25~100 下:5~25	冲孔编织	≤300	620~1300	708	12	Y200L-4	30×2	7290×4713×4644	25180
DYS-3073	1	24.5	20	5~100	编织	≤300	240~1400	708	12	Y200L-4	30×2	7290×5018×4644	23507
2DYS-3073	2	24.5	20	上:25~100 下:5~25	冲孔编织	≤300	680~1400	708	12	Y200L-4	30×2	7290×5018×4644	28000
DYS-363	1	26.7	20	5~100	编织	≤300	360~500	708	12	Y225M-4	45×2	7290×5343×4644	27000
2DYS-3673	2	26.7	20	上:25~100 下:5~25	冲孔编织	≤30	740~1500	708	12	Y225M-4	45×2	7290×5343×4644	30000

注:表中处理量范围是依据松散密度为 0.95 t/m^3 的煤按上层筛面最大和最小筛孔进行干式分机给定的,分级物料中筛孔尺寸之半的颗粒含量占 40%,大于筛孔尺寸的颗粒含量占 25%,筛分效率为 90%。

48.3.1.3 直线振动筛

现在中国生产的直线振动筛主要是 ZKX 型、ZKR 型。ZKX 型直线振动筛是 1980 年鞍山矿山机械总厂引进消化吸收美国 R S 公司和德国 KHD 公司 USL 型振动筛分机技术而开发的新型筛分设备,产品性能和质量均达到国外同类产品水平。

ZKX 型直线振动筛分为单层和双层两种,共有 24 个规格,采用箱式块偏心振动器,筛网结构有条缝带面、编制筛面,也可以选用冲孔筛面和橡胶筛面。ZKX 型直线振动筛技术参数见表 48-36,其结构见图 48-31。

表 48-36 ZKX 型直线振动筛技术参数

型号		筛面					给料粒度/mm	处理量/t·h^{-1}	直线振动筛振次/次·min^{-1}	双振幅/mm	振动方向角/(°)	电动机		外形尺寸(长×宽×高)/mm×mm×mm	总质量/kg	每支点工作动负荷/N		最大动负荷/N	
现用	原用	层数	面积/m^2	倾角/(°)	筛孔尺寸/mm	结构						型号	功率/kW			给料端	排料端	给料端	排料端
ZKX936	TH312	1	3	0	0.5~13	条	0~100	20~35	890	8.5~11	45	Y132M-4	7.5	3936×1628×2049	4995	±549	±823	±2745	±4116
2ZKX936	2TH312	2	3	0	3~80 0.5~13	上编下条	≤300	20~35	890	8.5~11	45	Y132M-4	7.5	3936×1628×2597	6486	±784	±1078	±3920	±5390
ZKX1236	TH412	1	4	0	0.5~13	条	0~100	30~50	890	8.5~11	45	Y132M-4	7.5	3936×1933×1930	4843	±1137	±1823	±5684	±9114
2ZKX1236	2TH412	2	4	0	3~80 0.5~13	上编下条	≤300	30~50	890	8.5~11	45	Y132M-4	7.5	3936×1933×2510	5825	±823	±1147	±4165	±5733
ZKX1238	TH416	1	5.8	0	0.5~13	条	≤300	33~53	890	8.5~11	45	Y132M-4	7.5	5143×1933×2057	5580	±686	±2127	±3430	±10633
2ZKX1238	2TH416	2	5.8	0	3~80 0.5~13	上编下条	≤300	33~53	890	8.5~11	45	Y160M-4	11	5143×1933×2600	7286	±911	±1372	±4557	±6860
ZKX1536	TH512	1	5.4	0	0.5~13	条	≤300	35~55	890	8.5~11	45	Y132M-4	7.5	3936×2238×1917	5307	±451	±627	±2254	±3136
2ZKX1536	2TH512	2	5.4	0	3~80 0.5~13	上编下条	≤300	35~55	890	8.5~11	45	Y160M-4	11	3936×2238×2609	7215	±833	±1176	±4165	±5880
2ZKX1542	2TH514	2	6	0	3~80 0.5~13	上编下条	≤300	40~55	890	8.5~14.5	45	Y160M-4	11	4546×2238×2617	7070	±843	±1186	±4214	±5929
ZKX1548	TH516	1	7	0	0.5~13	条	≤300	42~70	890	8.5~14.5	45	Y160M-4	11	5156×2238×2089	6611	±588	±813	±2940	±4067
2ZKX1548	2TH516	2	7	0	3~80 0.5~13	上编下条	≤300	42~70	890	8.5~14.5	45	Y160M-4	11	5156×2238×2611	8026	±1127	±1480	±5635	±7399
ZKX1836	TH612	1	6.5	0	0.5~13	条	≤300	45~85	890	8.5~14.5	45	Y132M-4	7.5	3936×2543×1942	5715	±451	±637	±2254	±3185
2ZKX1836	2TH612	2	6.5	0	3~80 0.5~13	上编下条	≤300	45~85	890	8.5~14.5	45	Y160M-4	11	3936×2543×2634	7463	±1225	±1744	±6125	±8722
2ZKX1842	2TH614	2	7.6	0	3~80 0.5~13	上编下条	≤300	50~90	890	8.5~14.5	45	Y160M-4	11	4546×2543×2634	8816	±1137	±1568	±5682	±7840

型号		筛面					给料粒度/mm	处理量/t·h⁻¹	直线振动筛振次/次·min⁻¹	双振幅/mm	振动方向角/(°)	电动机		外形尺寸（长×宽×高）/mm×mm×mm	总质量/kg	每支点工作动负荷/N		最大动负荷/N	
现用	原用	层数	面积/m²	倾角/(°)	筛孔尺寸/mm	结构						型号	功率/kW			给料端	排料端	给料端	排料端
ZKX1848	TH616	1	8.5	0	0.5~13	条	0~100	60~100	890	8.5~11	45	Y160M-4	11	5156×2543×2137	6919	±647	±921	±3234	±4606
2ZKX1848	2TH616	2	8.5	0	3~80 0.5~13	上编下条	0~150	60~100	890	10	45	Y160M-4	15	5156×2543×2668	10074	±1666	±2499	±8330	±12495
ZKX2148	TH716	1	10	0	0.5~13	条	0~100	70~110	890	9~11	45	Y160M-4	11	5156×2848×2174	8738	±686	±960	±3430	±4802
2ZKX2148	2TH716	2	10	0	3~80 0.5~13	上编下条	0~150	70~110	890	10	45	Y180L-4	22	5156×2848×3033	14085	±1264	±1666	±6321	±8300
2ZKX2160	2TH720	2	13	0	3~80 0.5~13	上编下条	≤300	90~150	890	8~11	45	Y200L-4	30	6388×2848×2174	13788	±1235	±1754	±6174	±8771
ZKX2160	TH720	1	13	0	0.5~13	条	≤300	90~150	890	8~11	45	Y180L-4	22	6388×2848×2478	10439	±1686	±2440	±8428	±12201
ZKX2448	TH816	1	12	0	0.5~13	条	≤300	80~125	890	8.5~14.5	45	Y160L-4	15	5193×3153×2335	9278	±1421	±1882	±7015	±9408
2ZKX2448	2TH816	2	12	0	3~80 0.5~13	上编下条	≤300	80~120	890	8.5~14.5	45	Y180-4	22	5193×3153×3033	13755	±2813	±4087	±14063	±20433
ZKX2460	TH820	1	14	0	0.5~13	条	0~100	90~170	890	8.5~11	45	Y180-4	22	6376×3153×2386	13330	±731	±1303	±4655	±6517
2ZKX2460	2TH820	2	14	0	3~80 0.5~13	上编下条	≤300	90~170	890	9~14.5	45	Y200L-4	30	6388×3153×3030	15246	±1294	±1666	±6370	±8330

注：1. 表中参数为鞍山矿机生产的2KX型直线振动筛技术参数；

2. 处理量为参考值，以精煤的松散密度为计算依据。

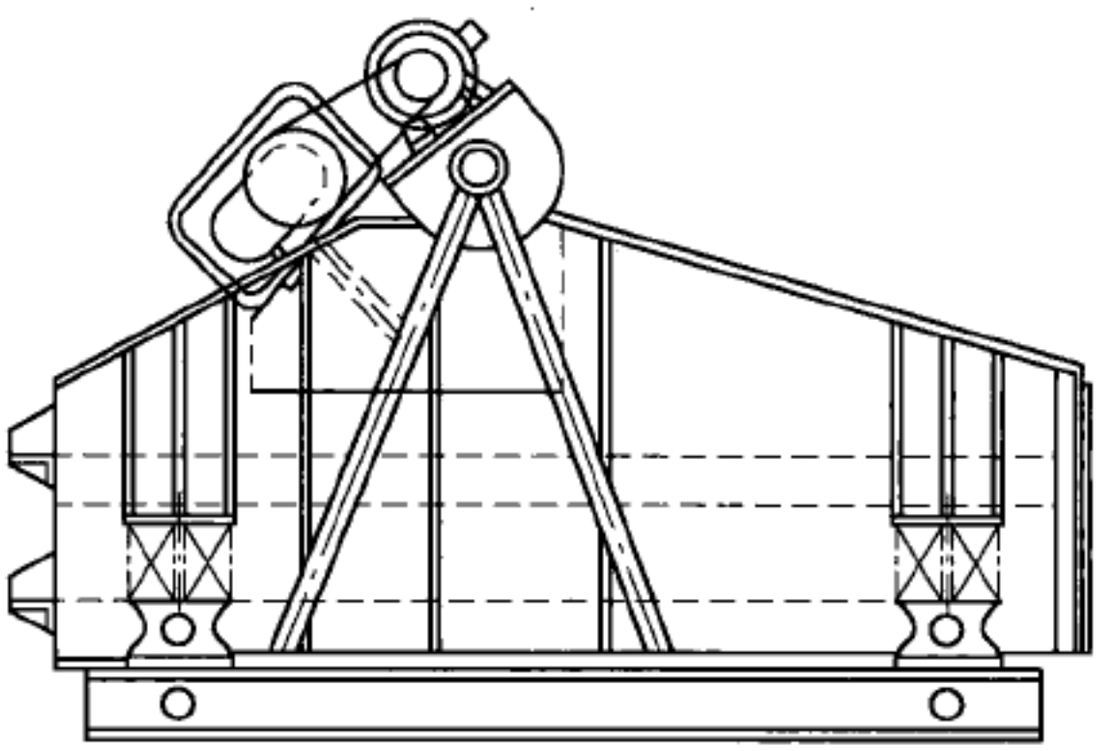


图48-31 ZKX直线振动筛结构

48.3.1.4 椭圆运动振动筛

三轴椭圆运动振动筛最早为美国Cedarapids公司推出的产品,筛分机的运动轨迹为椭圆形曲线,筛面上的物料既有上下运动的物料抛分分级作用,又有沿筛面下行的直线运动,椭圆运动轨迹和抛出角都可以调节以提高筛分效率,故筛子的分层筛分效果较好。三轴椭圆运动振动筛外貌见图48-32,其运动轨迹见图48-33。

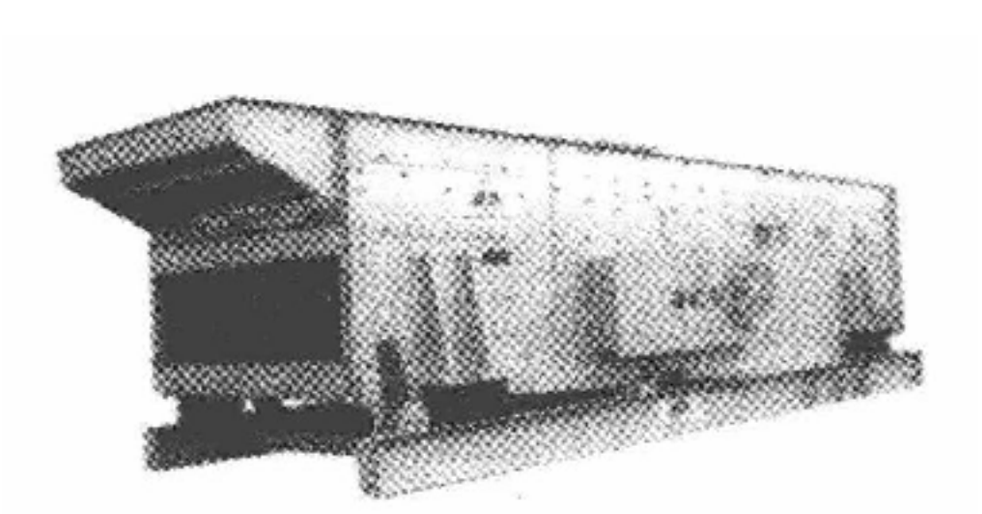


图48-32 三轴椭圆运动振动筛

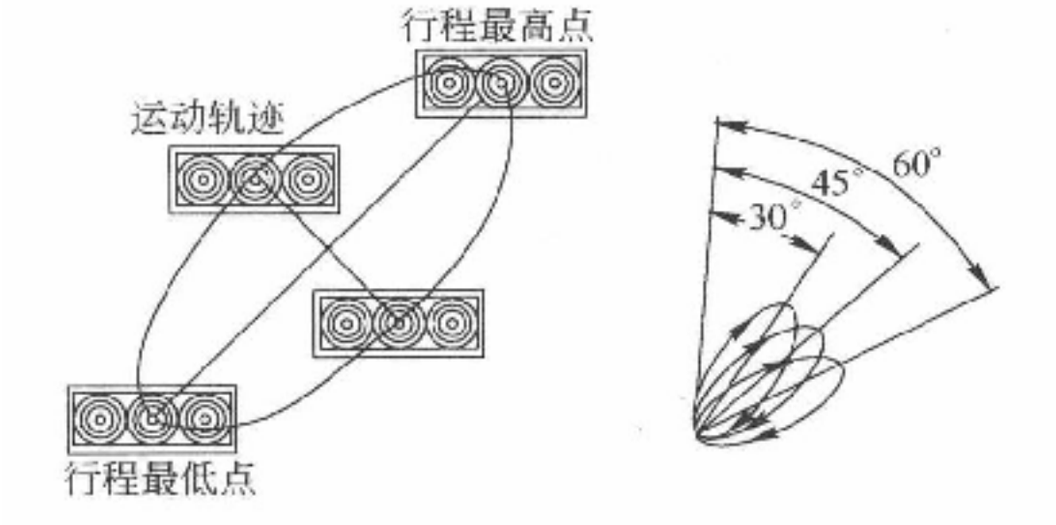


图48-33 椭圆运动振动筛运动轨迹

原鞍山矿山机械总厂于2001年也生产了椭圆运动振动筛,2TYA-1842椭圆运动振动筛结构见图48-34,其技术参数见表48-37。

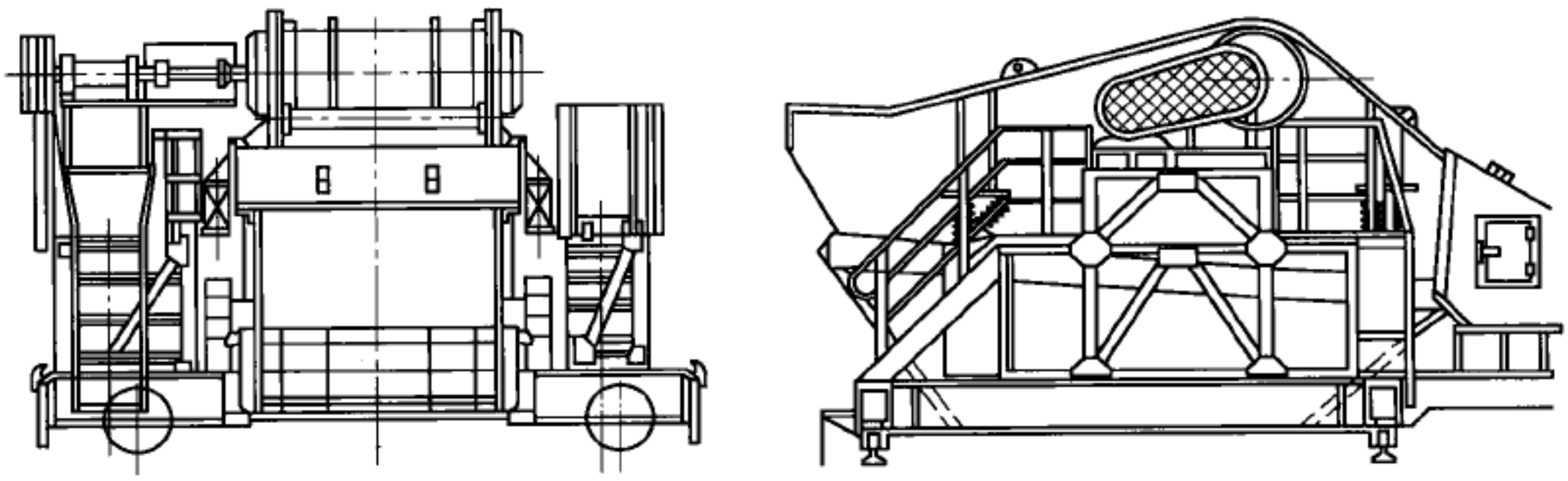


图48-34 2TYA-1842椭圆运动振动筛结构示意图

表 48-37 2TYA-1842 椭圆运动振动筛技术参数

型号规格	筛面					给料粒度/mm	处理量/t·h⁻¹	圆振动筛振次/次·min⁻¹	双振幅/min	电动机		外形尺寸（长×宽×高）/mm×mm×mm	总质量/kg
	层数	面积/m²	倾角/(°)	筛孔尺寸/mm	结构					型号	功率/kW		
2TYA-1842	2	7.56	5	上:11.5 下:5	上:铁栅 下:梳齿	≤50	350~400	850	12	Y225M-6	30	5679×4860×3220	17514

48.3.1.5 筛面

筛面是筛分设备的基本工作部件，多数情况下，筛面是平的，但也有弧形、筒形和锥形的。筛面上的孔眼称为筛孔，其形状有圆形、长方形和条缝形。筛面有效面积率（即开孔率）是指筛孔面积占整个筛面面积的百分率。有效面积越大，单位面积筛面的生产率越大，筛分效果也越好。筛孔的尺寸圆形筛孔以其直径表示，方形筛孔以其边长表示，长方形和条缝形筛孔以其宽度表示，各种筛面的孔型见表 48-38。筛面类型主要有：冲孔或穿孔板、编织筛面、棒条或型材组合筛面，以及橡胶、聚氨酯注塑或浇注成形筛面等。

表 48-38 各种筛面孔型

冲孔板的各种孔型	参差圆孔↓	参差六角孔↓	正方孔↓	参差正方孔↓	底参差长方孔↓	边参差长方孔↓	直排长方孔↓→
编织网的各种孔型	正方孔：最常用，精确，适用于形状规则的颗粒筛分		长方孔：因开孔率高，处理量大，在开孔率相同时，使用较粗筛丝精度下降		三纬丝长孔：开孔率最高，精度差，如调转90°使用，可提高精度。由于孔长和筛丝振动，不易堵		
型材棒条的各种断面	圆形	三角形	等腰三角形	格筛形	导轨式	倾斜形	松棒式
	使用寿命长，精度确定，易堵塞，传送性能和效率差	精度好，效率高，抗堵塞，传送性能差，磨损后筛孔变大	传送能力随棒的高度增加而增大，两边变直时效率略有下降，堵塞加剧		一般与格筛配合，以保护筛棒和减少磨损	可用于水平筛上的任何筛棒，以增加传送能力	可减少堵塞；精度差

48.3.2 分级设备

分级设备包括机械分级机、水力旋流器、细筛、水力分级机和风力分级机。

机械分级机有螺旋分级机、耙式分级机和浮槽式分级机。耙式分级机和浮槽式分级机由于存在许多缺点，现已被淘汰，不再使用；螺旋分级机则成为中国选矿工业中的主要分级设备。

水力旋流器是一种比螺旋分级机先进的分级设备，但是，长期以来由于设备结构、材料质量和管理上存在一些问题，没能在中国得到很好的推广应用。直到近几年，由于水力旋流器结构上有了改进，采用了橡胶、聚氨酯等耐磨材料，以及配上自动控制装置，技术得到了发展，才使其在有色金属及黑色金属矿石选矿工业等部门得到推广，是一种很有发展前途的分级设备。

48.3.2.1 螺旋分级机

螺旋分级机是一种老式的分级设备，最早出现在 20 世纪初期。1951 年，沈阳矿山机械厂根据国外图纸首先试制了 ϕ1400 双螺旋分级机，此后规格逐渐增多，到 20 世纪 60 年代已初步形成系列，共有螺旋直径为 300 ~ 3000 mm 7 种规格，基本上满足了生产需要。但在产品性能、制造质量和结构方面尚存在一些问题，如分级效率较低、螺旋轴易断裂、螺旋叶片不耐磨及下部轴承密封不良等。后来经过多年改造，取得了一定成效，螺旋轴采用无缝钢管或长钢板卷焊，以减少横向焊缝，并解决了断轴问题。螺旋叶片采用中锰球墨铸铁和钒钛稀土抗磨铸铁代替白口铁，可使使用寿命提高一倍，下部轴承采用高压油多层盘根密封形式，改善了密封状况，延长了轴承使用寿命。经过多年使用和改进，国产螺旋分级机已基本定型，并于 1976 年制定了新的 FG 型、FC 型螺旋分级机系列参数标准，目前已有 20 余种规格，满足了生产需要。现在中国选矿工业使用最多的分级设备仍是螺旋分级机，主要在磨矿回路中用作预先分级和检查分级，还可以用于洗矿、脱泥等作业。

螺旋分级机的优点是构造简单，工作稳定可靠，操作方便，易与直径小于 3.2 m 的磨机组成闭路作业；其缺点是笨重，占地面积大，分级效率低，尤其是细粒分级时溢流浓度太低，不利于下段选别作业。

螺旋分级机的主要组成部分是半圆形水槽、主轴和叶片组成的螺旋装置，支撑螺旋轴的上、下轴承，螺旋轴的传动装置和升降结构（见图 48-35）。其规格用螺旋直径表示。

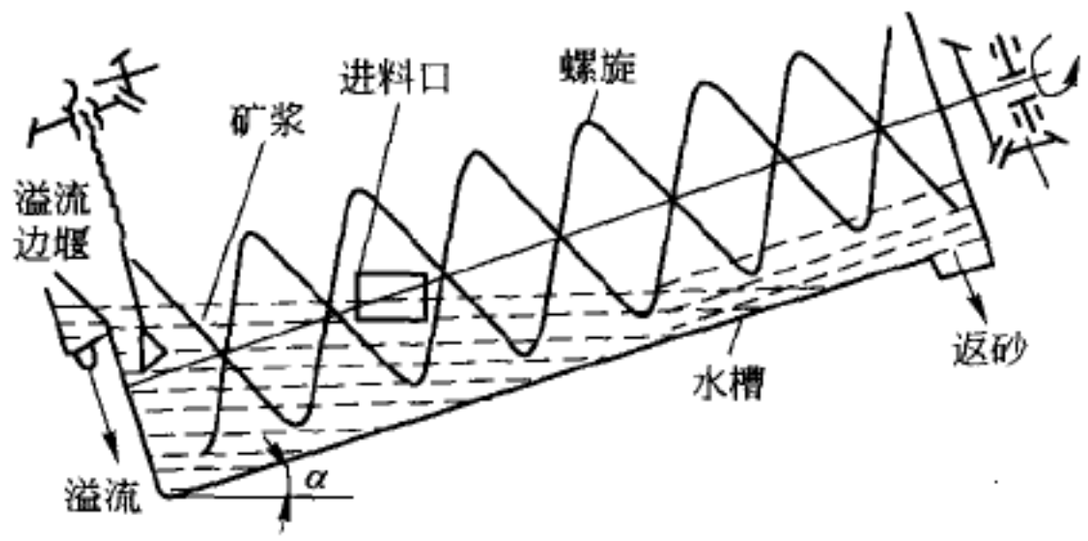


图 48-35 螺旋分级机工作原理

螺旋分级机按螺旋轴的数目可分为单螺旋和双螺旋两种，按溢流堰高度可分为高堰式、低堰式和沉没式三种。

高堰式螺旋分级机的溢流堰位置高于螺旋轴下端的轴承中心，但低于溢流端螺旋的上缘。它具有一定的沉降区域，适用于粗粒分级，可以获得大于 100 网目的溢流粒度。低堰式螺旋分级机的溢流堰低于溢流端轴承的中心，因此，沉降区面积小，溢流生产能力低。它通常不用于分级作业，而用来冲洗矿砂进行脱泥。

沉没式螺旋分级机，溢流端的整个螺旋都浸没在沉降区的液面下，其沉降区具有较大的面积和深度，适用于细粒分级，可以获得小于 100 网目的溢流粒度。

螺旋分级机工作时，细磨后的矿浆从位于沉降区中部的进料口给入水槽，倾斜安装的水槽下端是矿浆分级沉降区，螺旋低速转动，对矿浆起搅拌作用，使轻细颗粒浮悬到上面，流到溢流边堰处溢出，进入下一道工序处理，粗重颗粒则沉降到槽底，由螺旋输送到排料口作为返砂排出。通常螺旋分级机与磨机组成闭路，将粗砂返回磨机再磨。

高堰式双螺旋分级机的结构见图 48-36。半圆形水槽由钢板和型钢焊成，槽体中部侧

壁上有进料口，槽体上端的下部有返砂口，槽体下端的底部有放水阀，此阀在正常工作时关闭，而在出故障等特殊情况下打开放出矿浆。槽内装有纵向空心轴，轴上以卡箍方式装有与螺旋导角相适应的支板架，上面固定有左右螺旋叶片，其螺旋机构多采用双头等螺距螺旋，并在叶片边缘装有耐磨衬板，螺旋转动搅拌矿浆使轻细颗粒浮起，同时把沉于槽底的粗重颗粒向上端排送。空心轴通常用无缝钢管制成。

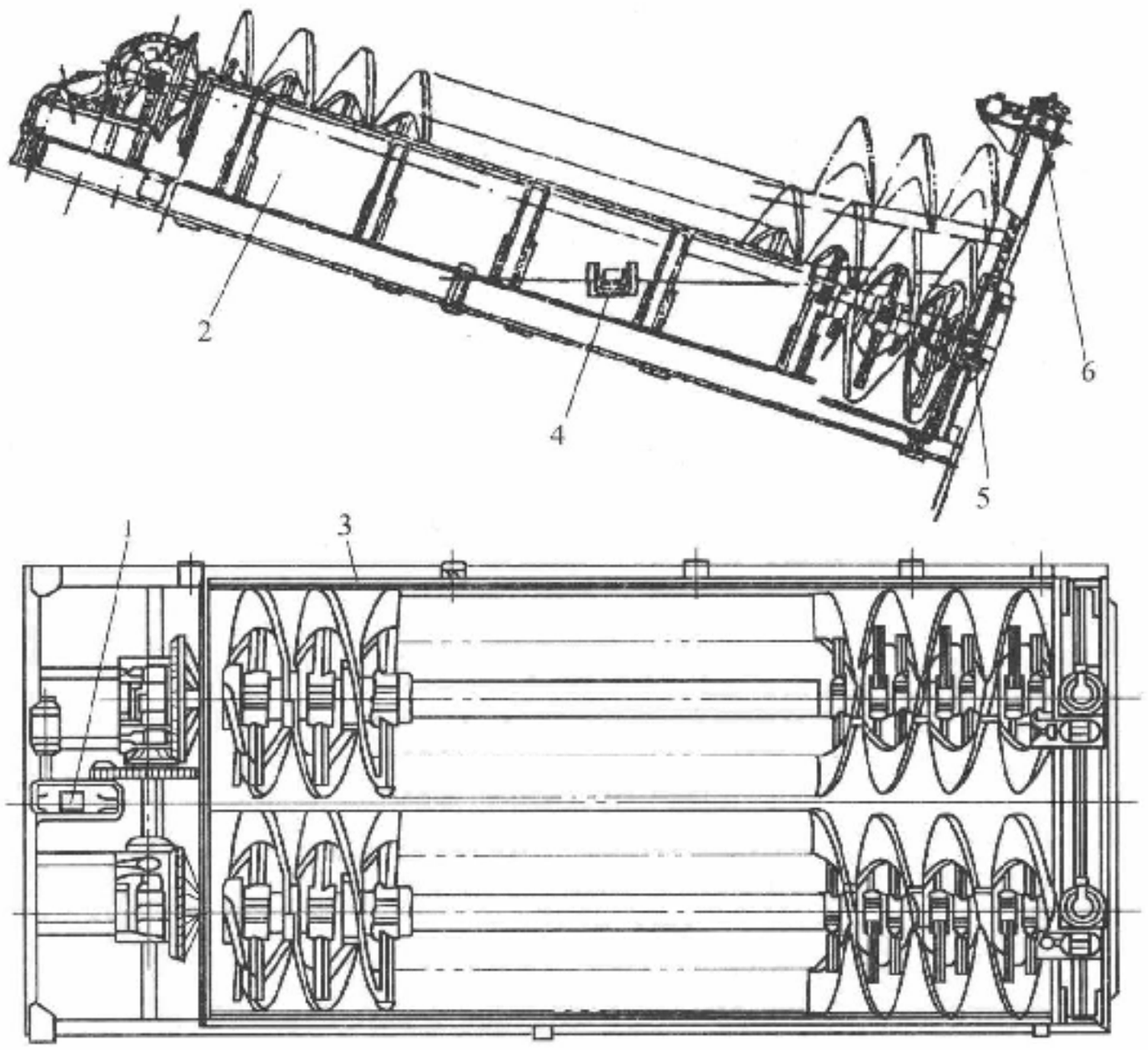


图 48-36 高堰式双螺旋分级机

1—传动装置；2—水槽；3—左、右螺旋轴；4—进料口；5—放水阀；6—提升机构

空心轴上下端焊有轴颈，上端支撑在可转动的十字形轴头内，下端支撑在下部支座中。支座两侧的轴头支撑在传动架上，使螺旋轴既可做旋转运动，又可做升降运动。

下端的轴承支座由于长时间浸没于矿浆中，因此需要良好的密封装置。螺旋分级机技术参数见表 48-39 和表 48-40。

48.3.2.2 水力旋流器

水力旋流器是一种用离心力将矿浆分级的设备，也是水力分级设备的一种结构形式。中国最早由云南锡业公司制造和使用水力旋流器。

水力旋流器的构造见图 48-37，基本上是一个中空的圆柱体，下部是一个与圆柱体相通的倒锥体，两者组成水力旋流器的工作筒体。圆柱形筒体上端切向装给矿管，顶部装有溢流管及溢流导管。在圆锥形筒体底部有沉砂口，各部分之间用法兰盘及螺钉连接。给料口、筒体和沉

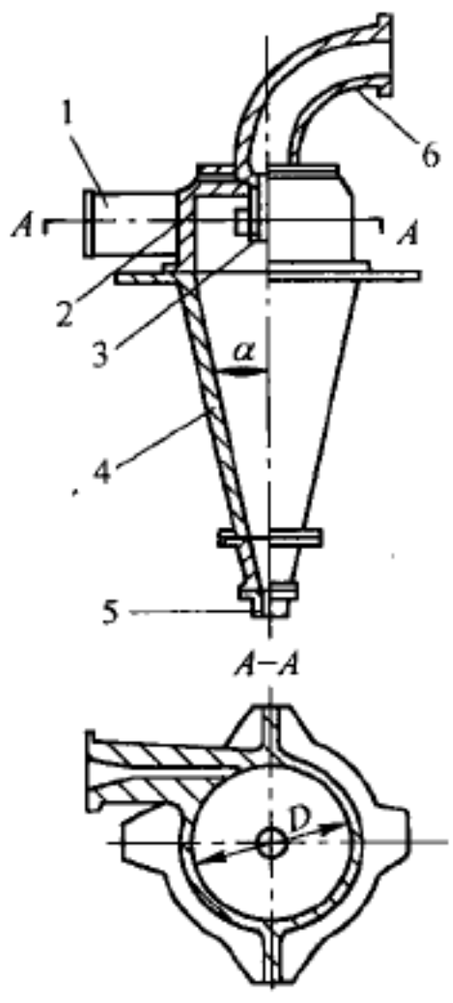


图 48-37 水力旋流器

1—给矿管；2—圆柱形筒体；3—溢流管；4—圆锥形筒体；5—沉砂口；6—溢流导管

表 48-39 螺旋分级机技术性能参数(一)

型号		FG-5	FG-7	FG-10	FG-12	FG-12	2FG-12	2FG-12	FG-15	FG-15	2FG-15	2FG-15
规格		φ500	φ750	φ1000	φ1200	φ1200	φ1500	φ1500	φ1500			
螺旋直径/mm		500	750	1000	1200	1200	1500	1500	1500			
螺旋转速/r·min^{-1}		8.5~1.5	4.5~9.9	3.5~7.6	5,6,7	2,5,4,6	5,6,7	3,8,6	2,5,4,6	2,5,4,6	2,5,4,6	2,5,4,6
水槽	长/mm	4500	5500	6500	6500	8400	6500	8400	8265	10500	8265	10500
	宽/mm	555	830	1112	1372		2600	2600	1664	1664	3200	
	倾斜角/(°)	14~10.5					14~18.5					
溢流堰高度/mm		310	400	521	290	1100	400	1100	500	1300	500	1300
螺旋提升高度/mm					1000	1400	1000	1400	1000	1800	1000	1800
计算生产能力/t·d^{-1}	溢流量	32	65	85	155	120	310	240	235	185	470	370
	返砂量	143~261	256~564	473~1026	1170~1600	1170~1630	2340~3200	1770~2800	1140~2740	1140~2740	2280~5480	2280~5480
外形尺寸(长×宽×高)/mm×mm×mm		5413×934×1248	6720×1267×1584	8004×1570×1934	8180×1570×3130	10371×1534×3912	8230×2787×3110	10371×2787×3912	10410×1920×4052	12670×1810×4888	10410×3392×4070	12670×3368×4888
总重/t		1.6	2.83	4	8.54	11.1	15.84	19.61	11.68	15.32	21.11	27.45
减速器	提升用	蜗轮蜗杆减速器			WDJ120-Ⅱ-15.5	WDJ120-Ⅱ-15.5	WDJ-120		WDJ-120		WDJ-120	
	传动用	蜗轮减速器	WDJ180-51-Ⅱ	WDJ180-37-Ⅰ	专用		专用				专用	
电动机	提升用				Y100L1-4 2.2kW		Y100L1-4 2.2kW 2台		Y100L1-4 2.2kW		Y100L1-4 2.2kW 2台	
	传动用	Y90L-6 1.1kW	Y132S-6 3kW	Y132S-4 5.5kW	Y132M2-6 5.5kW	Y160M-6 7.5kW	Y132M2-6 5.5kW 2台	Y160M-6 7.5kW 2台	Y160M-6 7.5kW		Y160M-6 7.5kW 2台	
总图号		E055P	E007P右 E075P左	E105P	E125P右 E127P左	E123P右 E128P左	E126P	E124P	E155AP	E153P	E156P	E154P
说明		订货未注明时,转速按11.63 r/min供货	订货未注明时,转速按7.8 r/min供货	订货未注明时,转速按5.7 r/min供货	订货未注明时,螺旋转速按6 r/min供货		订货未注明时,螺旋转速按6 r/min供货		订货未注明时,螺旋转速按4 r/min供货			

表 48-40　螺旋分级机技术性能参数(二)

型　号		FG-20	FG-20	2FG-20	2FG-20	FG-24	FG-24	2FG-24	2FG-24	2FG-24	2FG-30	2FG-30
规　格		ϕ2000		ϕ2000		ϕ2400		ϕ2400			ϕ3000	
螺旋直径/mm		2000		2000		2400		2400			3000	
螺旋转速/r·min^{-1}		3.6,5.5	3.6,5.5	3.6,5.5	3.6,5.5	3.64	3.64	3.67			3.2	
水槽	长/mm	8400	12900	8400	12900	91300	14130	9130	11130	14130	12500	14300
	宽/mm	2200	2200	4280	4280	2600		5100	5100	5100	6300	6300
	倾斜角/(°)	14~18.5						14~18.5				
溢流堰高度/mm		700	1800	700	1800	715	2000	600	2000	2000	400~850	2200
螺旋提升高度/mm		1300	2100	1300	2100	1300	2300	1300	>100	2300	1500	2600
计算生产能力/t·d^{-1}	溢流量	400	320	800	640	580	455	1160	910	910	1785	1410
	返砂量	3890~5940	3890~5940	7780~11880	7780~11880	6800	6800	13600	13700	13700	23300	23300
外形尺寸(长×宽×高)/mm×mm×mm		10788×2524×4486	15398×2524×5345	10995×4595×4490	15760×4595×5635	11562×2910×4966	16700×2926×7190	12710×5430×5690	14710×5430×6885	17710×5430×7995	16020×6640×6350	17820×6640×8680
总重/t		20.45	29.056	36.341	50	25.65	37.267	45.874	53.491	65.283	73.03	84.87
减速器	提升用	WDJ-180		WDJ-180		WDJ-180		WDJ-180				
	传动用	ZL50		ZL60		ZL50		ZL60		ZL65		
电动机	提升用	Y100L2-43 kW		Y100L2-43 kW2 台		Y100L2-43 kW	Y112M-44 kW	Y100L2-43 kW2 台		Y112M-44 kW　2 台		
	传动用	Y160L-611 kW(3.6 r/min) Y160L-415 kW(5.5 r/min)		Y200L2-622 kW(3.6 r/min) Y200L-430 kW(5.5 r/min)		Y160L-4 15 kW	Y180M-4 18.5 kW	Y200L-430 kW		Y225S-437 kW	Y225M-445 kW	
总图号		E205AP	F203P	E206P	E204P	E245P	E243P	E246P	E244AP	E248AP	E306P	E304P
说　明		订货未注明时,按 3.6 r/min 供货								加长		

注:1. 计算生产能力是按矿石密度为 27 kg/m^3、溢流密度为 0.15 mm(高堰式)或 0.074 mm(沉没式)时计算的;

2. 倾斜角 α=14°~18.5°,由用户根据安装需要自定。

3. 表中参数为沈矿生产的螺旋分级机技术参数。

砂口通常衬有橡胶、聚氨酯或辉绿岩铸石，以便减少磨损并在磨损后更换。沉砂口还可以制成可调的，根据需要调节其大小，小型水力旋流器还可完全由聚氨酯制成。

矿浆以 49～245 kPa 的压力、5～12 m/s 的高速，从给矿管按切线方向进入圆柱形筒体，随即绕轴线高速旋转，产生很大的离心力。矿浆中粒度和密度不同的颗粒由于受到的离心力不同，所以它们在旋流器中的运动速度、加速度及方向也各有不同，粗而重的颗粒的离心力大，被抛向筒壁，按螺旋线轨迹下旋到底部，作为沉砂从沉砂口排出，细而轻的颗粒受的离心力小，被带到中心，在锥形筒体中心形成溢流柱排出。

水力旋流器有关的参数很多，有结构方面的、工艺操作方面的和给料性质方面的，而且往往相互关联，相互制约，不易调整和控制，这也是在中国难以推广的原因。

国产水力旋流器的直径从 10～1200 mm，共 10 多种规格，这都是常用的规格形式，初步满足了国内选矿工业的需要。水力旋流器的规格以圆柱形筒体的直径(mm)表示。

辽源重型机器厂(简称辽重)生产了克雷布斯型衬胶和整体铸铁的水力旋流器、普通整体铸铁水力旋流器、衬辉绿岩铸石水力旋流器、分级旋流器、水介旋流器、重介旋流器、克雷布斯型水力旋流器组和重介旋流器组。

克雷布斯型衬胶和整体铸铁水力旋流器，其工作表面分别为软耐磨橡胶和灰口铸铁，给矿口均为渐开线形状沉砂口，直径均可用压缩空气调节。它们广泛应用于选矿及其他工业部门的分级作业。

辽重生产的重介、水介和分级旋流器也是该厂从美国 R S 公司引进先进技术而制造的新型设备。其工作表面材质为硬镍白口金铸铁，其硬度不小于 600 HB。旋流器主体和溢流管使用寿命达 3 年，分级旋流器的沉砂口使用寿命为 6～10 个月。重介旋流器的沉砂口使用寿命 4～6 个月。它们是选煤工艺流程中的主要设备。

上述采用引进技术生产的各种旋流器，其共同优点是结构简单、安装及维修方便、耐磨、使用寿命长。它们均已经过美国 R S 公司鉴定，产品质量达到了美国同类产品的质量标准。

克雷布斯型衬胶水力旋流器技术参数见表 48-41。

表 48-41 克雷布斯型衬胶水力旋流器技术性能

型号规格			FX-150	FX-300	FX-350	FX-500	FX-600
溢流粒度/μm			35～75	45～105	50～110	60～120	70～150
处理能力/$m^3 \cdot h^{-1}$			7.5～15	37～43	74～90(当给矿压力为 98 kPa 时)	170～220	350
旋流器结构参数	直径/mm		150	300	350	500	660
	锥角/(°)		15	20			
	溢流管直径/mm		250,40,32,25	65 ,75	115,105,95	180,160,140	254
	给矿口尺寸/mm×mm		22×22	47×60	80×65	110×120	225×115
	沉砂口直径/mm	可调	32,24,16	35,40	80,70,60	11,90,70	
		非可调					152
外形尺寸/mm		长	570	882	955	1090	1444
		宽	426	525	680	811	1212
		高	1123	1940	2299	2835	3128
机器总质量/kg			128	273	420	718	1130
进料方向			左、右	左、右	左、右	左、右	左、右

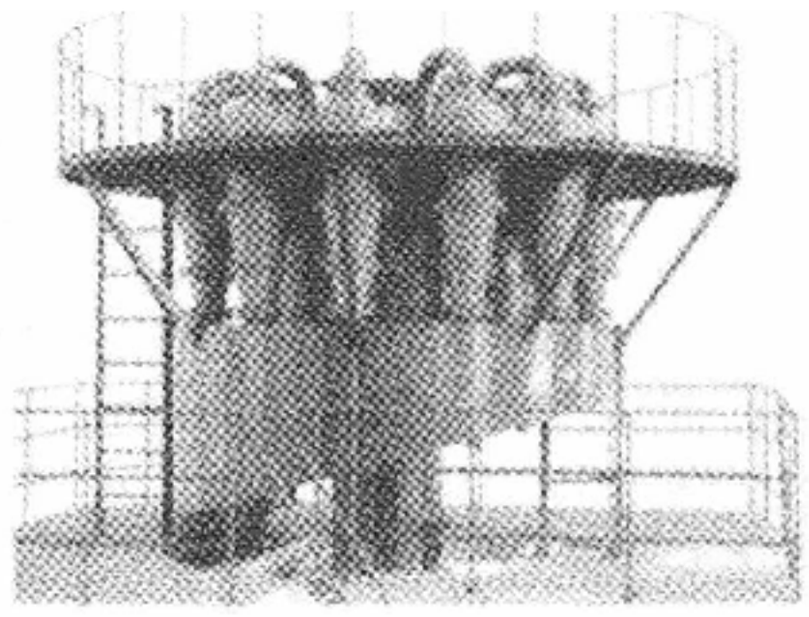
威海海王旋流器有限公司根据冶金、石油、化工、建材等工业部门的需要，在消化移植国外同类产品的基础上，于1980年初开始研制聚氨酯水力旋流器，目前已基本上形成产品系列，其主要技术参数见表48-42，威海海王旋流器系列产品见图48-38。

表48-42 威海海王生产的水力旋流器主要技术参数

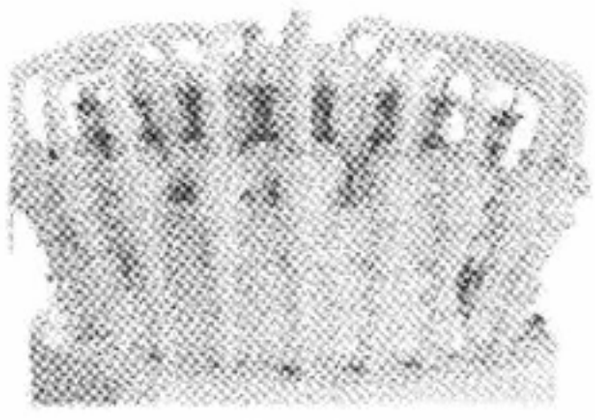
型号	内径/mm	给矿口径/mm	溢流管径/mm	沉砂口径/mm	锥角/(°)	最大给料粒度/mm	给料压力/MPa	处理能力/$m^3 \cdot h^{-1}$	分离粒度/μm	外形尺寸/mm			质量/kg
										长	宽	高	
FX-660	660	187,167	180,200,220,240	80,110,150	20	16	0.03~0.4	250~360	74~220	1215	850	2720	950
FX-500	500	130,120	130,140,160,180,220	35,45,50,65,70,80,90,100	25	10	0.03~0.4	140~220	74~200	951	718	1825	416
					20				74~200	850	623	1825	490
					10				74~150	951	718	2280	556
FX-350	350	8	80,90,105,115,120	30,35,40,45,50,60,70	25	6	0.03~0.4	60~105	50~150	530	413	1411	135
					20				50~150	530	413	1411	155
					15				50~120	530	413	1647	230
FX-300	300	64,75	65,80,100,120	20,25,30,35,40	20	5	0.03~0.4	45~90	50~150	563	410	1305	88
					15				40~100	563	410	1490	169
FX-250	250	55,74,80	60,75,80,100,120	16,18,20,25,30,35,40	20	3	0.03~0.4	40~65	40~100	548	534	1178	63
					15				40~100	548	390	1057	120
					10				30~100	548	415	1380	123
FX-200	200	48	40,50,55	16,20,24,28,32	20	2	0.05~0.4	25~40	40~100	320	307	1025	36
					15				30~100	320	307	1114	64
FX-150	150	36	30,35,40,45	8,10,12,14,16,18,20,22	20	1.5	0.05~0.4	11~20	30~74	252	270	682	22
					15				30~74	290	349	899	20
					8				20~74	280	295	1267	60
FX-125	125	26	25,30,35,40	8,10,12,14,15,18	17	1	0.05~0.4	8~15	20~100	210	185	617	10
					8				20~74	250	240	973	12

注：1. 可根据用户要求进行单独设计和加工；

2. 旋流器采用聚氨酯、钢壳内衬聚氨酯、KM复合材料、碳化硅、高铝陶瓷、高铬合金等材料制作。



一段分级



二段分级

图48-38 威海海王系列水力旋流器

48.4 选别机械设备

48.4.1 浮选设备

48.4.1.1 概述

浮选机问世约有 100 年的历史。中国解放前仅使用过法格古伦型和法连瓦尔德型浮选机,20 世纪 50 年代中期,才开始仿制苏米哈诺布尔的 A 型(即 XJ 型、XJK 型)浮选机,在此后较长时间里,中国仅生产这种单一系列的浮选机。20 世纪 70 年代后期,中国的浮选机研制技术才得到迅速发展,出现了 XJQ 型和 BS - M 型、JJF 型、XJZ 型、SF 型、棒型、XJC 型、CHF - X 型和 BS - K 型、KYF 型浮选机等,并且逐步向大型化发展。BF 型和 GF 型浮选机槽体容积由 8 m^3 发展到 38 m^3。近年来,KYF 型浮选机槽体容积已达到 40 m^3、50 m^3、160 m^3。中国的浮选设备不断发展,现在与国外的差距不断缩小,已达到国外先进水平。中国北京矿冶研究总院已经制造出世界上最大的 200 m^3KYF 型和 XCF 型充气搅拌式浮选机。

根据浮选机的充气和搅拌方式,可将目前生产的浮选机分为三类:

(1) 机械搅拌式浮选机。矿浆的充气和搅拌都是由叶轮和定子组成的机械搅拌装置完成的,属于外气自吸式浮选机,即在浮选槽下部的机械搅拌装置附近吸入空气。

(2) 充气搅拌式浮选机。它既装有机械搅拌装置,又利用外部特设的风机强制吹入空气。但是机械搅拌装置一般只起搅拌矿浆和分布气流的作用,空气主要靠外部风机压入,矿浆充气与搅拌是分开的。充气量可根据需要增减,并利于调节,保持恒定,因而有利于提高浮选机的处理能力和选别指标。

(3) 充气式浮选机。其特点是没有机械搅拌器,也没有传动部件,由专门设置的压风机提供充气用的空气。浮选柱即属于此种类型的浮选机。其优点是结构简单,容易制造;缺点是没有搅拌器,使浮选效果受到一定影响。

48.4.1.2 基本选型原则

基本选型原则如下:

(1) 应根据矿石的性质(如可选性、入选颗粒、密度、品位、矿浆 pH 值等)选用适当的浮选机。在矿石较易选、要求充气量不大的情况下,可选用机械搅拌式浮选机;反之,可考虑选用充气机械式浮选机。在入选矿石粒度较粗时,可选用适合粗粒的 KYF 型、BS - K 型和 CLF 型浮选机等;在矿石易选、入选颗粒细、品位较高、矿浆 pH 值较低时,可选用富集比高的浮选机(尤其是适用于精选作业)。

(2) 应根据选厂的规模选用相应规格的浮选机。一般来说,大型选厂应选用大规格浮选机,中小型选厂应选用中等和小规格的浮选机,还应通过技术经济比较来确定浮选机的规格和数量。

(3) 精选作业主要是提高精矿品位,浮选泡沫层应薄一些,以便分离出脉石,不宜采用充气量大的浮选机,故精选作业用浮选机应与粗、扫选作业用浮选机有所区别。

(4) 必须重视浮选机的制造质量及备品、备件供应情况,对此应进行具体的调查了解。

48.4.1.3 浮选机类型

A 机械搅拌式浮选机

a XJ 型(又称 A 型、XJK 型)机械搅拌式浮选机

XJ 型机械搅拌式浮选机(实质是法连瓦尔德型浮选机的改进)是 20 世纪 50 年代从苏联引进的,形式较老。虽经过改进,但基本结构没变,且早已定型形成系列。由于历史的原因,这种浮选机在中国应用较广泛,近年来虽说已被一些新型浮选机取代,但仍在广泛应用。XJ 型浮选机制造厂家较多,可以说各矿山机械厂都生产这种浮选机。这种类型浮选机的缺点是吸气不均匀,在槽体表面上差别很大,而且泡沫层不稳易翻花,更为严重的是吸气量变化很大,当叶轮和盖板间隙快速磨损后,吸气量急速下降,致使选别指标急剧恶化。

XJ 型浮选机结构见图 48-39,其技术参数见表 48-43。

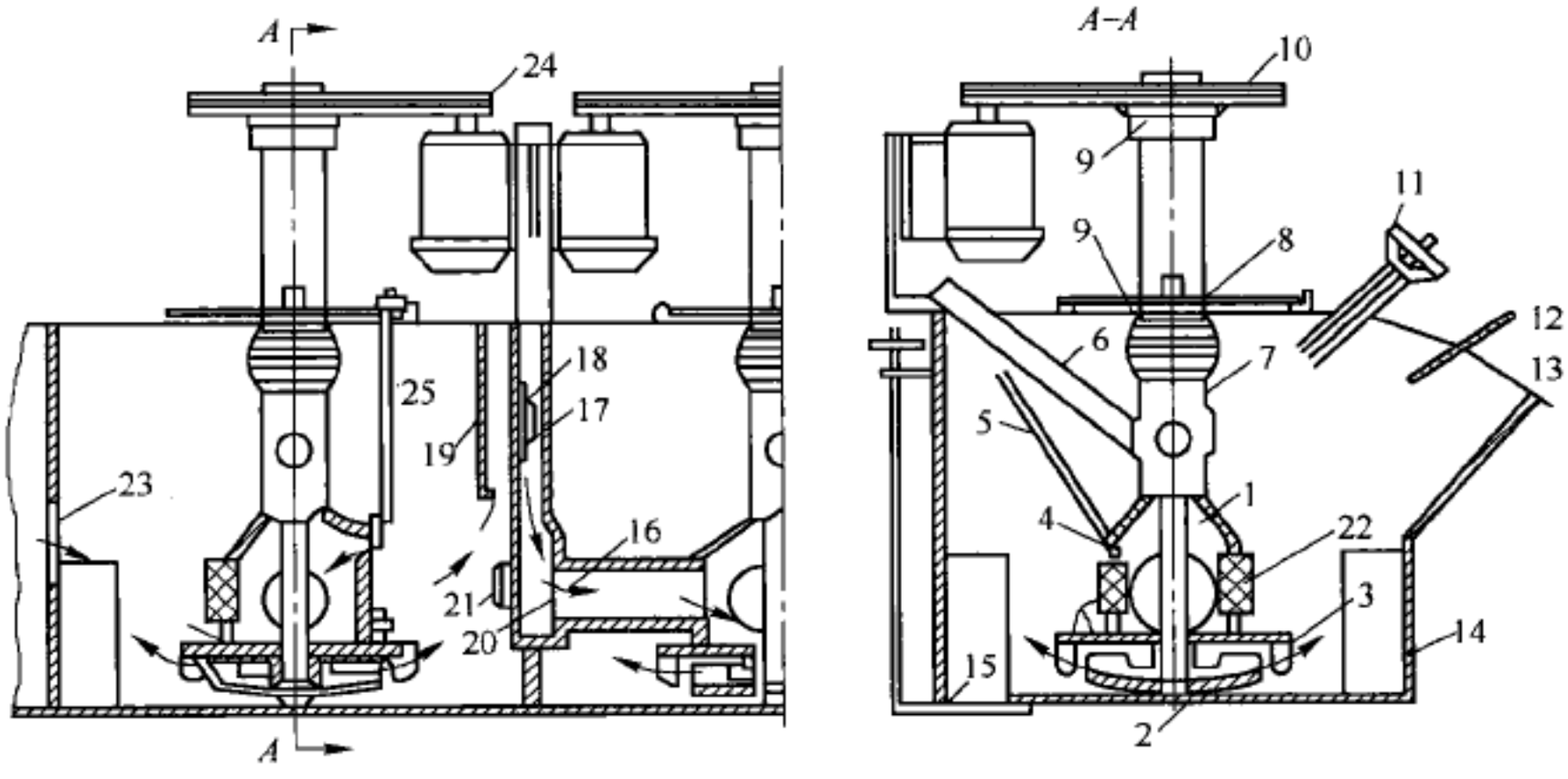


图 48-39 XJ 型浮选机结构

1—轴;2—叶轮;3—盖板;4—连接管;5—砂孔闸门丝杆;6—进气管;7—中空管;8—座板;9—轴承;
10—带轮;11—溢流闸门的轮及丝杆;12—刮板;13—泡沫溢流唇;14—槽体;15—放砂闸门;
16—给矿管(吸浆管);17—溢流堰;18—溢流闸门;19—闸门壳(中间室外壁);20—砂孔;
21—砂孔闸门;22—中矿返回孔;23—直流槽前溢流堰;24—电动机及带轮;25—循环孔调节杆

表 48-43 XJ 型矿用叶轮式浮选机技术性能参数

型 号			XJ-1	XJ-2	XJ-3	XJ-6	XJ-11	XJ-28	XJ-58
单槽有效容积/m^3			0.13	0.23	0.35	0.62	1.10	2.80	5.80
叶轮直径/m			200	250	300	350	500	600	750
叶轮转速/$r \cdot min^{-1}$			598	500	483	400	330	280	240
处理能力/$m^3 \cdot min^{-1}$			0.05~0.16	0.12~0.28	0.18~0.4	0.3~0.9	0.6~1.6	1.5~3.5	3~7
槽体尺寸/mm×mm×mm			500×500×650	600×600×650	700×700×700	820×999×850	1100×1100×1100	1750×1600×1100	2200×2200×1200
外形尺寸/mm		宽	1120	1190	1350	1535	1970	2450	3250
		高	1140	1238	1327	1760	2088	2295	2485
总质量、长度			见表 48-44						
减速器			WDJ-75			WDJ-120		HWR100	HWT120
电动机	叶轮用	型号 功率/kW 台数	$Y100L_1-4$ 2.2 二槽 1 台	$Y100L_1-4$ 3 二槽 1 台	$Y100L_1-4$ 2.2 每槽 1 台	Y132S-6 3 每槽 1 台	$Y132M_2-6$ 5.5 每槽 1 台	Y160M-6 11 每槽 1 台	$Y200L_2-6$ 22:每槽 1 台 Y225M-6 30:每槽 1 台
	刮板用	型号	Y801-4			Y90L-6	Y90S-4	Y90L-6	Y100L-6
		功率/kW	0.55			1.1	1.1	1.1	1.5
		台数					从 18 槽起 2 台	从 12 槽起 2 台	8 槽以下 1 台 10 槽以上 2 台

续表 48-43

型 号	XJ-1	XJ-2	XJ-3	XJ-6	XJ-11	XJ-28	XJ-58
总图号	604P	603P	602P	609AP	607AP	3B1PB	608AP
说 明	订货时需提出给矿方式或提供配置图				(1) 叶轮用电机有两种,订货时未注明,按小功率电机供货 (2) 面对泡沫刮板,矿浆从左给入者为左式,反之为右式		

注:表中参数为沈矿生产的XJ型矿用叶轮式浮选机技术参数。

表 48-44 长度与总质量

槽 数	长度与质量	XJ-1	XJ-2	XJ-3	XJ-6	XJ-11	XJ-28	XJ-58
2	长度	—	—	—	2282	2791	—	4672
	总质量	—	—	—	1701	2893	—	7066
4	长度	2200	2680	3012	3934	4991	4795	9072
	总质量	1205	1455	1720	3020	5540	8453	13597
6	长度	3208	3888	4420	5586	7191	10995	13472
	总质量	1757	2096	2565	4326	8067	12526	20122
8	长度	4220	5096	5828	7244	9391	14495	17872
	总质量	2283	2820	3360	5676	10650	16600	26651
10	长度	5228	6304	7236	8896	11591	17995	22442
	总质量	2855	3450	4200	6989	13245	20714	33474
12	长度	6236	7512	8644	10548	13791	21800	26842
	总质量	3257	4088	5035	8304	15954	24965	39498
14	长度	7248	8720	10052	12206	15991	25300	31242
	总质量	3953	4810	5830	9653	18950	29079	46533
16	长度	8256	9928	11460	13858	18191	28800	35642
	总质量	4625	5445	6675	10954	21082	33063	55189
18	长度	9264	11136	12866	15510	20568	32300	—
	总质量	5096	6125	7500	12275	23678	37306	—
20	长度	—	—	—	17168	22768	35800	—
	总质量	—	—	—	13590	26820	41974	—

b SF型浮选机

SF型浮选机是北京矿冶研究总院于20世纪80年代初期针对A型浮选机存在的吸气量小、空气分散不均的缺点而推出的一种新型浮选机,主要改进为双叶轮的搅拌机构。

SF型浮选机的结构见图48-40,主要由槽体、装有叶轮的轴部件、电动机、刮板及其传动装置等组成,容积大于10 m^3,设有导流管和假底。其特点是吸气量大、能耗小、叶轮寿命长。该型浮选机与JJF型浮选机联合使用解决了矿浆吸入问题。SF型浮选机技术参数见表48-45。

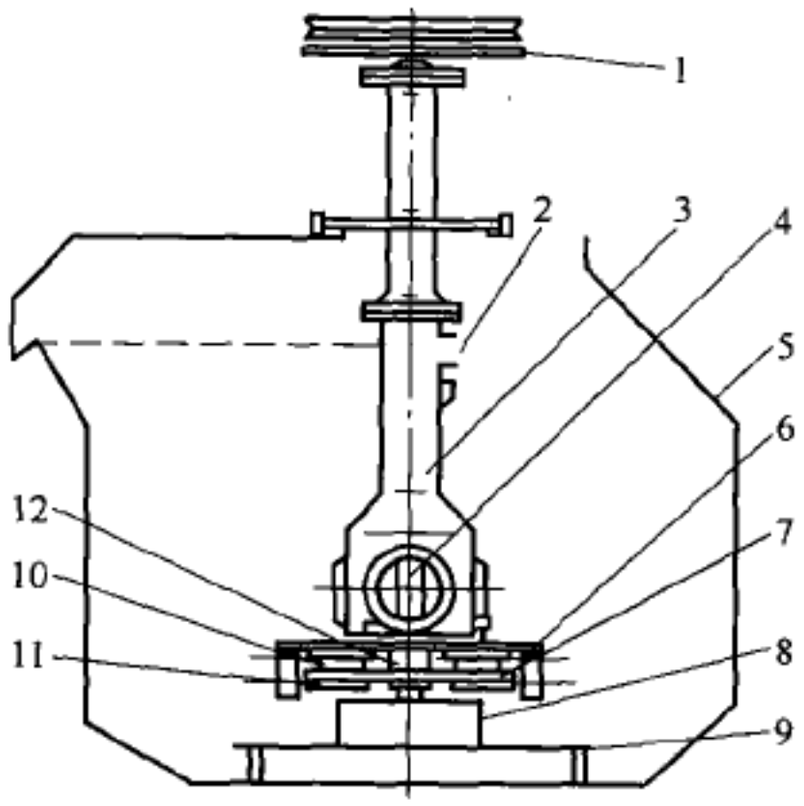


图 48-40 SF 型浮选机结构

1—带轮;2—吸气口;3—中心筒;4—主轴;5—槽体;6—盖板;7—叶轮;8—导流管;9—假底;10—上叶片;11—下叶片;12—叶轮盘

表 48-45 SF 型浮选机技术参数

型 号		SF-0.15	SF-0.37	SF-1.2	SF-4	SF-8	SF-10	SF-20
槽有效容积/m^3		0.15	0.37	1.2	4	8	10	20
槽体尺寸（长×宽×高）/mm×mm×mm		500×500×600	700×700×750	1100×1100×1100	1850×2050×1200	2200×2900×1400	2200×2900×1700	2850×3800×2000
生产能力（按矿浆体积计）/$m^3 \cdot min^{-1}$		0.06~0.18	0.2~0.4	0.6~1.2	2~4	4~8	5~10	5~20
吸气量/$m^3 \cdot (m^2 \cdot min)^{-1}$		0.8~1.0	0.8~1.0		1~1.2	0.9~1.0	0.9~1.0	0.9~1.0
主轴电动机	型 号	Y100L-6	Y90L-4	$Y132M_2-6$	Y200L-8	Y250M-8	Y250M-8	Y250M-8
	功率/kW	1.5	1.5	5.5	15	30	30	30×2
	转速/$r \cdot min^{-1}$	940	1400	960	730	730	730	730
叶轮	直径/mm	200	296		650	760	760	760
	高度/mm	57	80		131	186	186	186
	转速/$r \cdot min^{-1}$	536	386		220	191	191	191
	周速/$m \cdot s^{-1}$	5.6	6.0		7.3	7.5	7.5	7.5
刮板电动机	型 号	Y801S-4	Y801Y-4	Y90S-4	Y100S-4	Y100L-6	Y100L-6	Y100L-6
	功率/kW	0.55	0.55	1.1	1.5	1.5	1.5	1.5
刮板转速/$r \cdot min^{-1}$		16	16	16	16	16	16	16
减速机型号		WHT80-41	WHT80-41	WXJ120-50	WXJ120-31	WXJ120-31	WXJ120-31	WXJ120-31
设备质量/kg		538(双槽)	936(双槽)	2745(双槽)	5165(双槽)	4129	4486	9823

c BF型浮选机

BF型浮选机是北京矿冶研究总院对SF型浮选机的改进型(见图48-41),1994年被推荐为优秀节能产品,1999年获国家发明专利。其特点是:(1) 叶轮由闭式双载锥体组成,可产生强的矿浆下循环;(2) 吸气量大,功耗低;(3) 每槽兼有吸气、吸浆和浮选三种功能,自成浮选回路,不需任何辅助设备,水平装置,便于流程的变更;(4) 矿浆循环合理,能最大限度地减少粗砂沉淀;(5) 设有矿浆液面自控和电控装置,调节方便。

BF型浮选机的技术参数见表48-46。

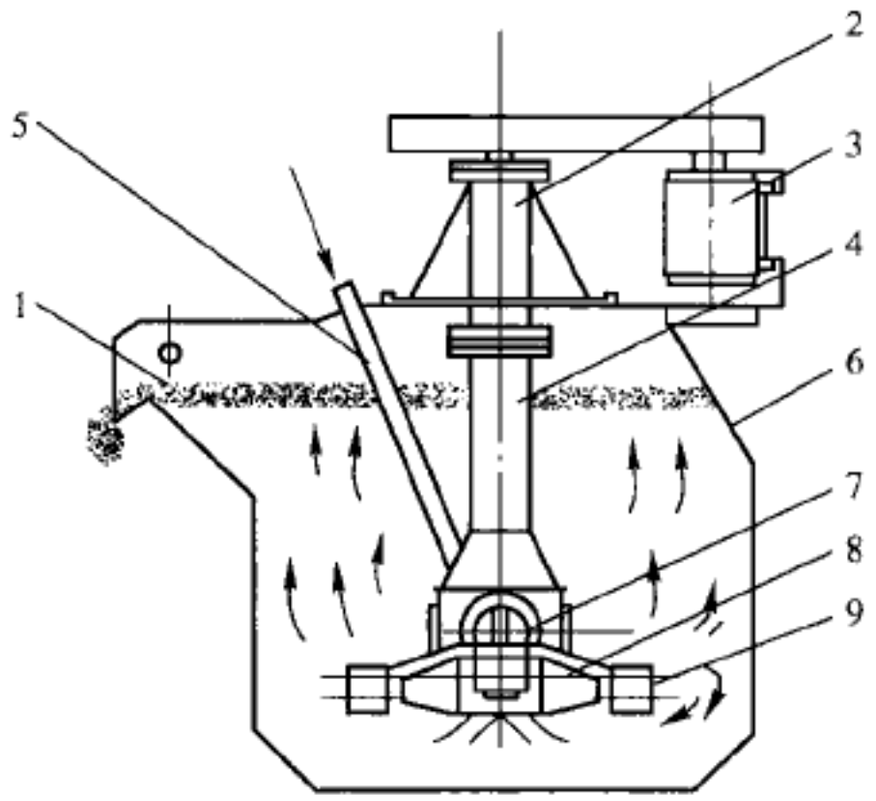


图48-41 BF型浮选机结构

1—刮板;2—轴承体;3—电动机;4—中心筒;5—吸气管;6—槽体;7—主轴;8—定子;9—叶轮

表48-46 BF型浮选机技术参数

型 号	槽容积 /m^3	内部尺寸 (长×宽×高) /m×m×m	空气吸入量 /$m^3 \cdot (m^2 \cdot min)^{-1}$	安装功率 /kW	电动机 型号	生产能力 /$m^3 \cdot min^{-1}$	单槽质量 /kg
BF-0.15	0.15	0.55×0.55×0.6	0.9~1.05	2.2	Y112M-6	0.06~0.16	270
BF-0.25	0.25	0.65×0.6×0.7	0.9~1.05	1.5	Y100L-6	0.12~0.28	370
BF-0.37	0.37	0.74×0.74×0.75	0.9~1.05	1.5	Y90L-4	0.2~0.4	470
BF-0.65	0.65	0.85×0.95×0.9	0.9~1.10	3.0	Y132S-6	0.3~0.7	932
BF-1.2	1.2	1.05×1.15×1.10	1.0~1.10	5.5 4.0	$Y132M_2-6$ $Y132M_1-6$	0.6~0.12	1370
BF-2.0	2.0	1.40×1.45×1.12	1.0~1.10	7.5	Y160M-6	1.0~2.0	1750
BF-2.8	2.8	1.65×1.65×1.15	0.9~1.10	11	Y180L-8	1.4~3.0	2130
BF-4.0	4.0	1.9×2.0×1.2	0.9~1.10	15	Y200L-8	2~4	2585
BF-6.0	6.0	2.2×3.35×1.3	0.9~1.10	18.5	Y225S-8	3~6	3300
BF-8.0	8.0	2.25×2.85×1.4	0.9~1.10	22 30	Y225M-8 Y250M-8	4~8	4130

续表 48-46

型 号	槽容积 /m^3	内部尺寸（长×宽×高）/m×m×m	空气吸入量 /$m^3 \cdot (m^2 \cdot min)^{-1}$	安装功率 /kW	电动机型号	生产能力 /$m^3 \cdot min^{-1}$	单槽质量 /kg
BF-10	10	2.25×2.85×1.7	0.9~1.10	22 30	Y225M-8 Y250M-88	5~10	4660
BF-16	16	2.85×3.8×1.7	0.9~1.10	37 45	Y280S-8 280M-8	8~16	6320
BF-20	20	2.85×3.8×2.0	0.9~1.10	37 45	Y280S-8 Y280M-8	10~20	8670
BF-24	24	3.15×4.15×2.0	0.9~1.10	45	Y280M-8	12~24	8970

d GF 型机械搅拌式浮选机

GF 型机械搅拌式浮选机是北京矿冶研究总院研制、生产的粗颗粒浮选机，适用于选别有色金属、黑色金属、黄金和非金属矿物的中、小型企业，所处理的物料粒度范围 0.074 mm 占 45%~98%，矿浆浓度小于 45%。其特点是：(1) 自吸空气，自吸空气量可达1.2 m^3/min；(2) 自吸矿浆，能从机外自吸给矿和泡沫中矿，浮选机作业间可平面配置；(3) 槽内矿浆循环好，液面平稳，槽内矿浆无旋转现象，无翻花；(4) 分选效率高，提高粗粒和细粒矿物的回收率；(5) 功耗低，比同规格的同类浮选机节省功耗 15%~20%，同时又能吸入足量的空气和矿浆；(6) 易损件寿命长，特别是叶轮、定子的寿命比同类浮选机延长一倍以上，叶轮和盖板结构与 SF、BF 浮选机不同。

GF 型浮选机结构见图 48-42，技术参数见表 48-47。

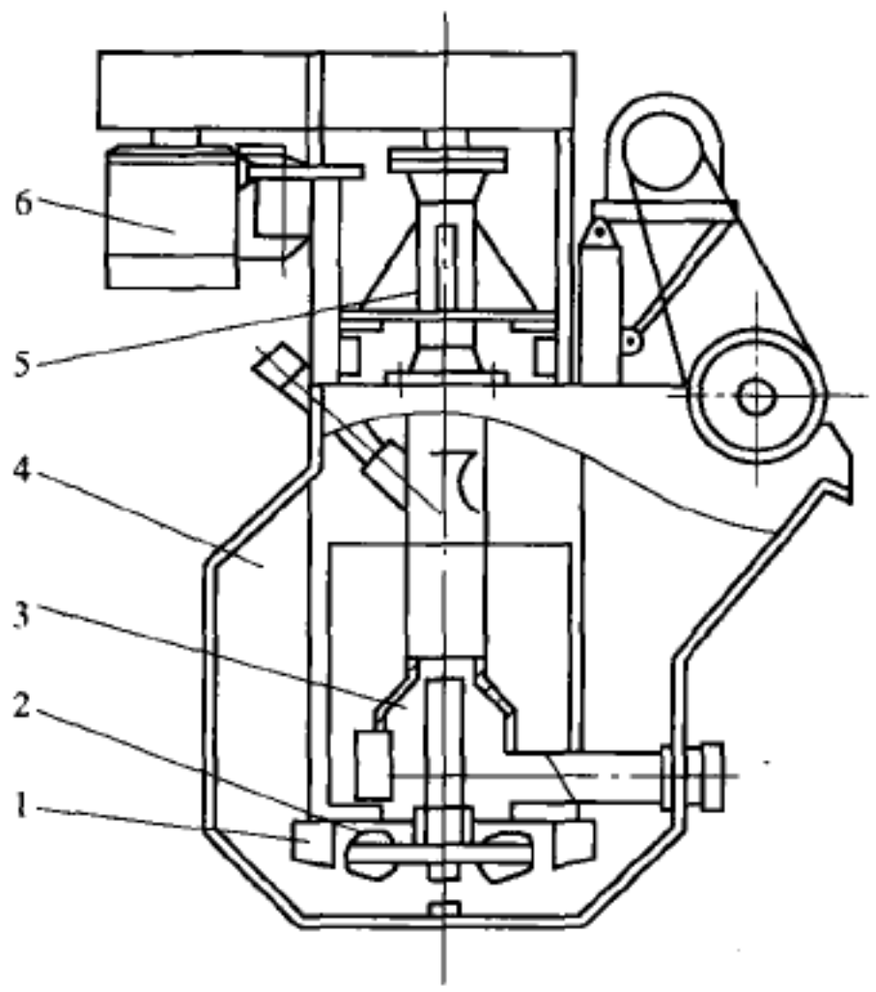


图 48-42 GF 型机械搅拌式浮选机结构简图

1—叶轮；2—盖板；3—中心筒；4—槽体；5—轴承体；6—电动机

表 48-47 GF 型浮选机技术参数

型 号	容积 /m^3	槽体尺寸(长×宽×高) /mm×mm×mm	安装功率/kW	生产能力 /$m^3 \cdot min^{-1}$	吸气量 /$m^3 \cdot (m^2 \cdot min)^{-1}$	刮板电动机功率/kW	质量 /kg
GF-0.35	0.35	700×700×730	1.5	0.1~0.2	1.2	0.75	470
GF-0.7	0.7	900×900×900	3	0.1~0.4	1.2	1.1	932
GF-1.1	1.1	1100×1100×1000	5	0.2~0.5	1.2	1.1	1370
GF-2	2	1400×1400×11500	7.5	0.3~1.0	1.2	1.5	1750
GF-3	3	1500×1850×1200	11	0.5~1.5	1.2	1.5	2230
GF-4	4	1600×2150×1250	15	0.5~2.0	1.2	1.5	2585
GF-6	6	2000×2500×1300	22	1.0~3.0	1.2	1.5	3300
GF-8	8	2200×2900×1400	30	1.0~4.0	1.2	1.5	4130
GF-10	10	2200×2900×1700	30	2.0~6.0	1.2	1.5	4500
GF-16	16	2850×3800×1700	45	3.0~8.0	1.2	2.2	8320
GF-20	20	2850×3800×2000	45	4.0~10.0	1.2	2.2	8670
GF-24	24	3150×4150×2000	55	5.0~12.0	1.2	2.2	8970
GF-28	28	2150×4150×2300	55	5.0~14.0	1.2	2.2	9480
GF-42	42	3600×4800×2650	75	8.0~20.0	1.2	3	19400

注：表中参数为北京矿冶研究总院生产的 GF 型浮选机技术参数。

B XJQ 型、JJF 型和 BS-K 型浮选机

XJQ 型、JJF 型和 BS-K 型浮选机基本相同，是参考美国威姆科型浮选机研制的，实质是原法格古伦型浮选机的变形改进。

XJQ 型浮选机是沈矿于 1976 年开始研制的，到 1979 年研制成 XJQ-40、XJQ-80、XJQ-160 型 3 种规格，辽重于 1983 年生产了 XJQ-20 型，沈矿后来又生产了 XJQ-280 型，这几种规格形成一个系列。

BS-K 型浮选机是北京有色冶金设计研究总院研制的，该机分为单槽、三槽、四槽、五槽、六槽几种单元，BS-K38、BS-K24 最多为四槽，BS-K16 最多为五槽，BS-K8 最多为六槽，BS-K4 最多为八槽。由几个单元组成一列，头部装有给矿箱，尾部装有排矿箱，单元之间装有中间箱。设备还带有操作台、泡沫槽、栏杆及铺设电缆支架等。此外，该浮选机不能靠自吸返回泡沫和矿浆，因此需用泵协助返回泡沫，使浮选机充分发挥浮选作用。这样可以节省电能，从而降低生产成本。每单元之间需阶梯配置。在每列浮选机之间还可用操作台板连接起来，形成一个人的操作台面，便于行走和操作。

为了延长槽体、泡沫槽及叶轮、定子的使用寿命，槽内及叶轮、定子衬有耐磨材料。栏杆、泡沫溜槽的具体形式，可由用户提出。考虑到由于 BS-K4 型号小，槽体上便不设操作平台，也不带泡沫槽，其他规格均带。对泡沫溜槽有特殊要求的在订货时提出即可。

同时，北京矿冶研究总院设计研制了同样原理结构的 JJF 型 4 m^3、8 m^3、16 m^3、20 m^3 浮选机，于 1982 年鉴定为当时国内最大规格的浮选机。在湖北大冶铁矿对不同矿石与 CuS 混合浮选，选别指标和性能均优于 7A 型浮选机。BS-K 型浮选机是北京有色冶金设计研究总院 1984 年设计的，亦逐步系列化，主要由西北有色冶金机械厂、烟矿生产。

XJQ 型浮选机和 JJF 型浮选机的结构见图 48-43，主要由槽底、叶轮、定子、分散罩、假底、导流管、竖筒、调节环等组成。其技术参数见表 48-48。

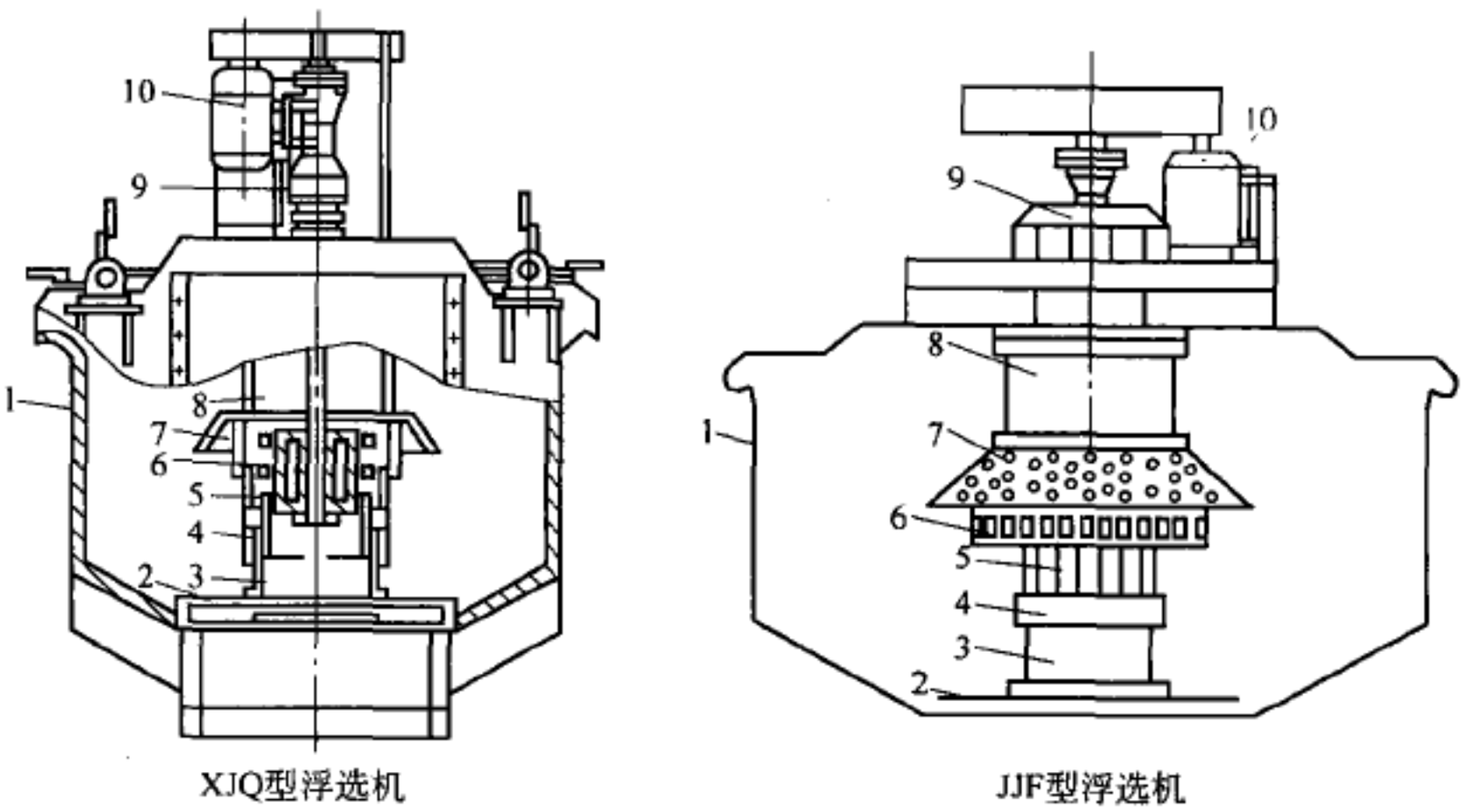


图 48-43 XJQ 型和 JJF 型浮选机结构

1—槽体;2—假底;3—导流管;4—调节环;5—叶轮;6—定子;7—分散罩;8—竖筒;9—轴承体;10—电动机

表 48-48 JJF－Ⅱ型浮选机技术参数

型 号	有效容积 /m^3	槽体尺寸（长×宽×高）/m×m×m	安装功率 /kW	吸气量 /$m^3 \cdot (m^2 \cdot min)^{-1}$	刮板电动机转速 /$r \cdot min^{-1}$	处理能力 /$m^3 \cdot min^{-1}$	单槽质量 /kg
吸入槽－1	1	1.10×1.10×1.00	5.5	1.0	18	0.3～1.0	1270
直流槽－1			5.5				1480
吸入槽－2	3	1.40×1.40×1.15	7.5	1.0	18	1.5～2.0	1750
直流槽－2			7.5				1960
吸入槽－3	3	1.50×1.85×1.20	11	1.0	18	1.0～3.0	2150
直流槽－3			11				2430
吸入槽－4	4	1.60×2.15×1.25	15	1.0	16	2.0～4.0	2585
直流槽－4			11				2790
吸入槽－8	8	2.20×2.90×1.40	30	1.0	16	4.0～8.0	4130
直流槽－8			22				4420
吸入槽－10	10	2.20×2.90×1.70	30	1.0	16	4.0～10	4500
直流槽－10			22				4830
吸入槽－16	16	2.85×3.80×1.70	45	1.0	16	5.0～16	8320
直流槽－16			37				8610
吸入槽－20	20	2.85×3.80×2.00	45	1.0	16	5.0～20	8670
直流槽－20			37				8950
吸入槽－24	24	3.15×4.15×2.00	55	1.0	16	7.0～24	8970
直流槽－24			45				9180
吸入槽－28	28	3.15×4.15×2.30	55	1.0	16	7.0～28	9480
直流槽－28			45				9800
吸入槽－42	42	3.60×4.80×2.65	90/100	1.0	16	12～42	19400
直流槽－42			75/90				21000
直流槽－85	85	由于浮选机槽体结构形式与以上诸规格区别较大，这里不再给出参数。如需采用，请与北京矿冶研究总院联系					
直流槽－130	130						
直流槽－160	160						

注：表中参数为北京矿冶研究总院生产的 JJF－Ⅱ型浮选机技术参数。

C CLF-4型粗粒浮选机

CLF-4型粗粒浮选机由北京矿冶研究总院于1989年研制成功，其结构见图48-44。

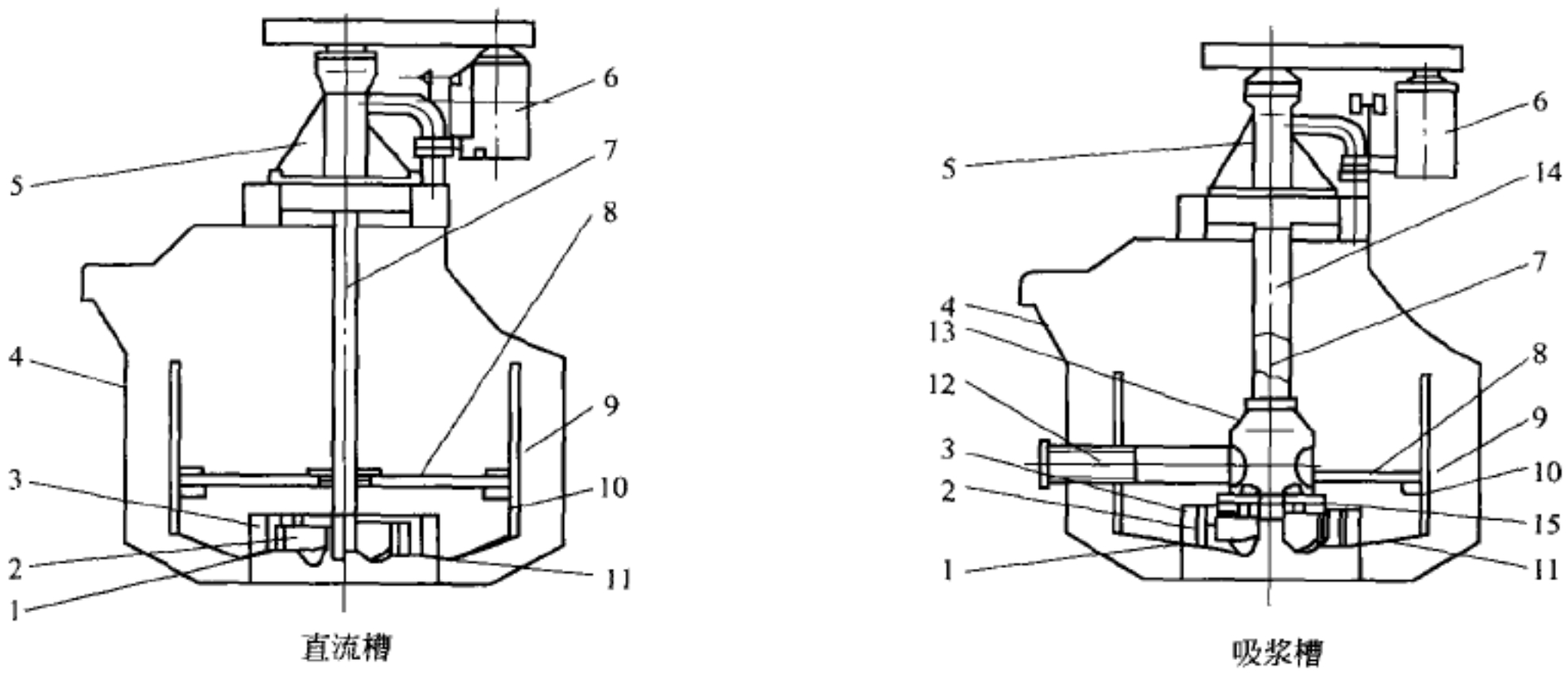


图48-44 CLF-4型粗粒浮选机

1—空气分配器；2—转子；3—定子；4—槽体；5—轴承体；6—电动机；7—空心主轴；8—格子板；9—循环通道；10—隔板；11—假底；12—中矿返回管；13—中心筒；14—接管；15—盖板

CLF-4型粗粒浮选机有直流槽和吸浆槽两种形式，其主要区别在于叶轮结构。直流槽采用了一叶片叶轮，它与槽体相配合可产生槽内矿浆大循环，分散空气效果良好。吸浆槽采用了双片叶轮，它是在直流槽叶轮的基础上增加了起吸浆作用的上叶片。这两种叶轮的叶片都后倾一定角度，但吸浆式叶轮的下叶高度比直流式的小。实践证实这种结构叶轮搅拌力弱，而矿浆循环量较大，功耗低，与槽体和格子板联合作用，充分保证了粗粒矿物悬浮及空气分散。其技术参数见表48-49。

表48-49 CLF-4型粗粒浮选机技术性能

浮选槽形式		吸浆槽	直流槽	浮选槽形式		吸浆槽	直流槽
槽体尺寸	长/mm	1600	1600	刮板电动机	型　号	Y90L-6	Y90L-6
	宽/mm	2100	2100		功率/kW	1.5	1.5
	高/mm	1500	1500		转速/r·min^{-1}	1400	1400
有效容积/m^3		4	4	刮板	直径/mm	600	600
矿浆处理量/m^3·min^{-1}		1~4	1~4		转速/r·min^{-1}	16	16
主轴电动机	型号	Y160L-6	Y160L-6	最大充气量/m^3·(m^2·min)$^{-1}$		1.5	2
	功率/kW	11	11				
	转速/r·min^{-1}	970	970	鼓风机风压/kPa		19.6	19.6
叶轮	直径/mm	620	580	给料粒度/mm		<1.0	<1.0
	高度/mm	247	227	槽体质量/kg		2842	2541
	转速/r·min^{-1}	200,215,231	185	主轴质量/kg		624	281.5
	圆周速度/m·s^{-1}	6.5,7.5	5.62	给矿箱质量/kg		437	281.5

CLF-4型粗粒浮选机的特点如下：

(1) 采用了新式的叶轮-定子系统及全新的矿浆循环方式，在较低叶轮转速下，粗粒矿物可悬浮在槽子中部区，而返回叶轮的循环矿浆浓度低，这不仅有利于粗粒浮选，也有利于

细粒浮选；

（2）槽内产生上升矿浆，有助于附着粗矿物的矿化气泡上浮，减少了粗粒矿物与气泡之间的脱离力；

（3）叶轮转速低，返回叶轮的循环矿浆浓度低，粒度细，因此，叶轮和定子磨损大大减轻，功耗低；

（4）叶轮与定子之间的间隙大，随着叶轮与定子的磨损，充气和空气分散情况不大，可保证选别指标的稳定性；

（5）格子板造成粗颗粒悬浮层，并可减少槽上部区的紊流，有利于粗粒浮选；

（6）采用外加充气方式，充气量大，气泡分散均匀，矿液面稳定，有利于粗粒上浮；

（7）设计了吸浆槽，可使浮选机配置在同一水平面上而不需要泡沫泵，且兼顾了细粒矿物的浮选；

（8）可处理粒度达 1 mm 的粗矿粒而不会出现沉槽现象；

（9）具有矿液面自动控制系统，易于操作和调整。

D　充气机械搅拌式浮选机

a　XJC 型、CHF－X 型、BS－X 型充气机械搅拌式浮选机

XJC 型、CHF－X 型、BS－X 型充气机械搅拌式浮选机是沈矿、北京矿冶研究总院和北京有色冶金设计研究总院分别于 20 世纪 70 年代后期研制成功的，它们的结构和工作原理基本相同，均类似美国丹佛 D－R 型浮选机。

北京有色冶金设计研究总院设计的 BS－X 型浮选机见图 48-45，北京矿冶研究总院研制的 CHF－X 型浮选机见图 48-46。

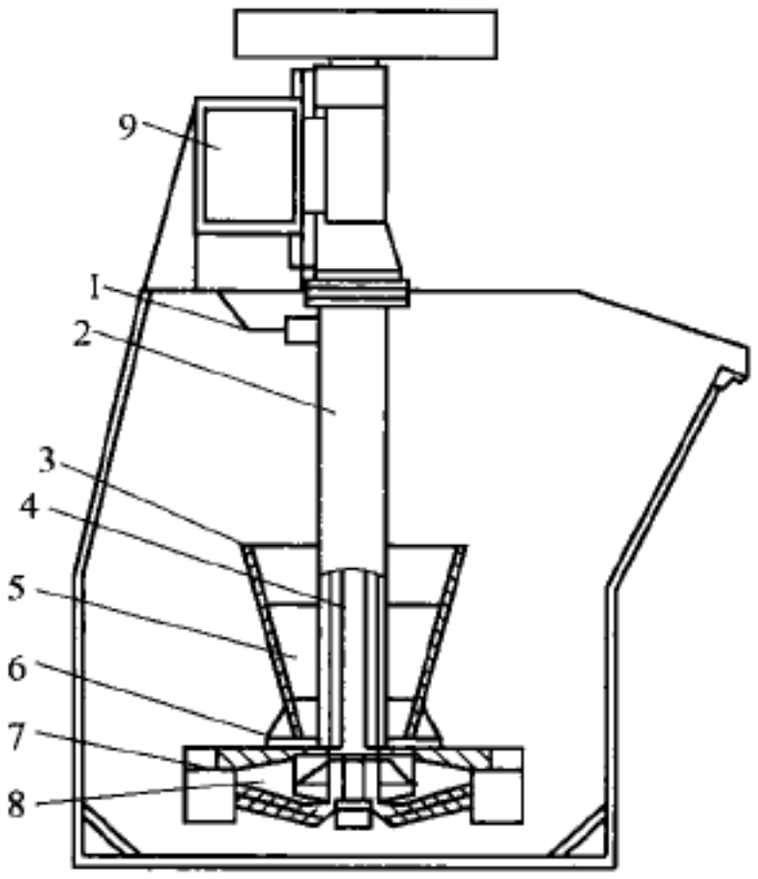


图 48-45　BS－X 型浮选机

1—风管；2—套筒；3—循环筒；4—主轴；5—筋板；6—导向器；7—盖板；8—叶轮；9—梁兼风筒

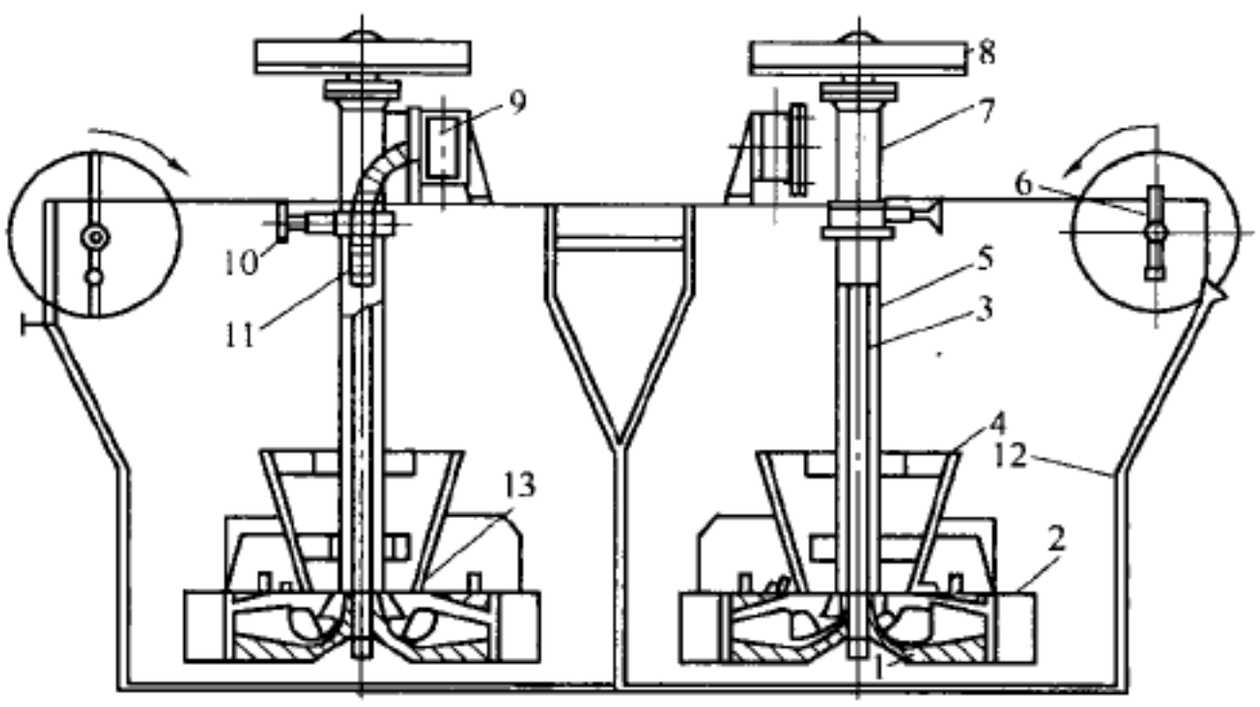


图 48-46　CHF－X 型浮选机

1—叶轮；2—盖板；3—主轴；4—循环筒；5—中心筒；6—刮泡装置；7—轴承座；8—带轮；9—总风筒；10—调节阀；11—充气管；12—槽体；13—钟形物

CHF－X 型浮选机由两槽组成一个机组，每槽容积 7 m^3，两槽体背靠背相连，组成 14 m^3 双机构浮选机。该浮选机的主要部件如图 48-46 所示，整个竖轴部件安装在总风筒（兼做横梁）上。

叶轮为带有8个径向叶片的圆盘。盖板为4块组成的圆盘,其周边均有24块径向叶片。叶轮与盖板的轴向间隙为15~20 mm,径向间隙为20~40 mm。中心筒上部的充气与总风筒相连,中心筒下部与循环筒相连。钟形物安装在中心筒下端。盖板与循环筒相连,循环筒与钟形物之间的环形空间供循环矿浆用。

进入20世纪80年代以后,这种类型的浮选机应用较少,已被逐步淘汰。

b KYF(XCF)型和BS-K型充气机械搅拌式浮选机

KYF(XCF)型和BS-K型充气机械搅拌式浮选机分别由北京矿冶研究总院和北京有色冶金设计研究总院于20世纪80年代中期研制成功,均与芬兰奥托昆普OK型浮选机类似,同时吸收了美国道尔-奥利弗型浮选机的优点。KYF型浮选机见图48-47,BS-K型浮选机见图48-48。XCF型浮选机与KYF型浮选机配套使用,两者的结构相似,外形尺寸相同。

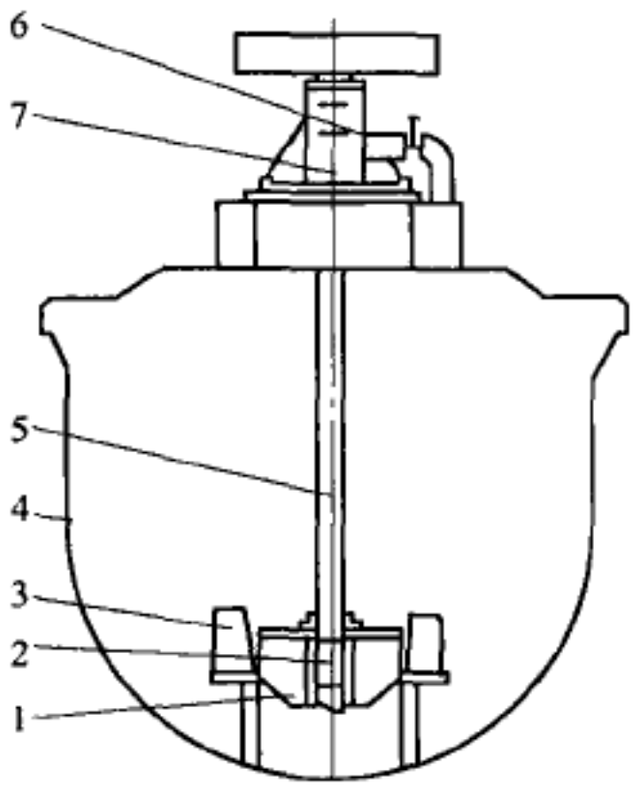


图48-47 KYF型浮选机

1—叶轮;2—空气分配器;3—定子;4—槽体;5—主轴;6—轴承体;7—空气调节阀

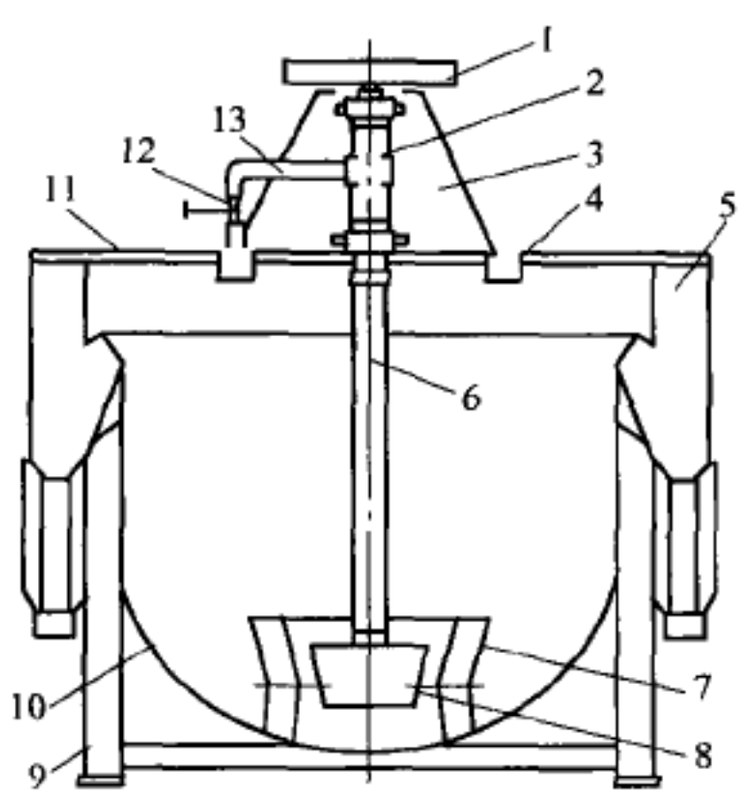


图48-48 BS-K型浮选机

1—带轮;2—轴承体;3—支座;4—风管;5—泡沫槽;6—空心轴;7—定子;8—叶轮;9—槽体支架;10—槽体;11—操作台;12—风阀;13—进风管

现以KYF型浮选机为例介绍如下:

KYF型浮选机采用U形槽体,空心轴充气和悬挂定子,尤其是采用了一种新式叶轮。这是一种叶片后倾一定角度的锥形叶轮,类似于高比转速的离心泵轮,扬送矿浆量大、压力小、功耗低,且叶轮腔中还装置了多孔圆筒型空气分配器,使空气能预先均匀地分散到叶轮片的大部分区域,提供了较大的矿浆空气接触界面。在浮选机工作时,随着叶轮的旋转,槽内矿浆从四周槽底由叶轮下端吸到叶轮片之间,同时由鼓风机给入的低压空气经空心轴和叶轮的空气分配器,也进入其中。矿浆与空气在叶片之间充分混合后,从叶轮上部周边向斜上推出,由定子稳流和定向后进入到整个槽体中。气泡上升到泡沫稳定区,经过富集过程,泡沫从溢流堰自流溢出,进入泡沫槽。还有一部分矿浆向叶轮下部流出,再经叶轮搅拌,重新混合形成矿化气泡,剩余的矿浆流向下一槽,直到最终成为尾矿。

近年来,在原有的基础上,北京矿冶研究总院又进一步开发了KYF型XCF型浮选机组合成联合机组,规格增加,容积扩大,最大已达160 m^3,已接近或达到世界先进水平,其特点是:(1) 能量消耗少;(2) 空气分散好;(3) 叶轮起离心泵作用,使固体在槽内保持悬浮状态;(4) 药剂消耗少;(5) 带负荷启动;(6) 磨损轻,维护保养费用低;(7) 结构简单;(8) U

形槽体,减少短路循环;(9) 先进的矿浆面控制系统,操作管理方便。

为了解决 KYF 型浮选机不能自吸所带来的问题,北京矿冶研究总院又研制了与 KYF 型浮选机配套使用的 XCF 型吸式浮选机,使其与 KYF 组成联合机组。机组水平配套,不需泡沫泵。XCF - KYF 浮选机的技术参数见表 48-50。

48.4.2 磁选设备

48.4.2.1 概述

磁选设备按磁感应强度可分为弱磁场和强磁场(包括高梯度磁场)两类,按磁源可分为电磁和永磁两类;还可按作业方式分为干式和湿式,按分选主机形状分为带式、筒式、辊式、环式等,按给料粒度分为粗粒和细粒等磁选设备。

北京矿冶研究总院自 1958 年开始研究选矿厂磁选机用永磁材料,1962 年以后取得了重大突破,其锶铁氧化磁性材料性能已居国际先进水平,特别是矫顽力得到大幅度提高,磁选机退磁问题得到解决。随后该院推出了 ϕ600 × 1800 筒式磁选机,并在南芬选矿厂完成工业试验和鉴定工作。1965 年,中国引进瑞典永磁筒式磁选机,两者进行对比试验,国产磁选机性能优于瑞典 Sala 磁选机,更适合中国国情,促使国产永磁磁选机大量推广,本钢、鞍钢、首钢和武钢矿山系统都采用了北京矿冶研究总院生产的永磁材料磁选机。为了满足市场需要,在计划经济原则下北京矿冶研究总院帮助沈矿建立了永磁材料生产基地。

由于永磁磁系具有多方面的优越性,因此,迅速在国内推广应用,取代了电磁磁选机。到了 20 世纪 70 年代,永磁筒式磁选机向大型化发展,直径达 1050 mm、1500 mm,并且在结构上作了改进。与此同时,还研制了干式的永磁筒磁选机、永磁磁滑轮,以及永磁磁力脱水槽,实现了弱磁场磁选设备的永磁化。在 20 世纪 80 年代,永磁磁选机开始采用新型的高性能稀土材料——钕铁硼磁性材料,显著地提高了磁感应强度,改善了设备性能,扩大了磁选设备的应用范围。近年来,其应用进一步得到推广,不但制造出中强磁场磁选机,还研制成功几种永磁强磁场磁选机,在应用中得到良好效果。

中国于 20 世纪 70 年代末开始研制高梯度磁选机,目前已有几种较好的有推广价值的设备。

上述磁选设备的技术水平已接近或达到国际先进水平,有些已超过国际先进水平,总之在世界上也是比较先进的。目前除超导磁选设备外,中国研制、生产的磁选设备已处于世界领先地位。

在选用磁选设备时,主要是根据矿物磁性和给矿粒度来确定,如强磁性矿物:粒度为 10 ~260 mm,选用磁滑轮,粒度为 6 ~ 10 mm,选用永磁式磁选机;弱磁性矿物:粒度为 7 ~ 14 mm,选用辊式强磁选机,粒度为 -5 mm,可根据矿石性质选用环式、辊式、盘式强磁选机,粒度为 -0.15 mm,可选用高梯度磁选机。

目前,中国生产磁选设备的主要厂家是北京矿冶研究总院、沈阳矿山机械厂(沈矿)、中钢集团安徽天源科技股份有限公司(天源科技)、长沙矿冶研究院、赣州金环磁选设备有限公司(赣磁,原赣州有色冶金研究所设备室)、抚顺隆基磁电设备有限公司(隆基磁电)、山东潍坊华特磁电设备有限公司(华特磁电)、吉林新冶设备有限责任公司、辽宁研发磁电矿山机械设备有限公司(辽研磁)、梧州市矿山设备厂等。

表 48-50 XCF－KYF 浮选机的技术参数

型号		KYF－1	KYF－2	KYF－3	KYF－4	KYF－8	KYF－16	KYF－24	KYF－38	XCF－1	XCF－2	XCF－3	XCF4	XCF－8	XCF－16	XCF－24	XCF－38
槽体尺寸	长/mm	1000	1300	1600	1800	2200	2800	3100	3600	1000	1300	1600	1800	2200	2800	3100	3600
	宽/mm	1000	1300	1600	1800	2200	2800	3100	3600	1000	1300	1600	1800	2200	2800	3100	3600
	高/mm	1100	1250	1400	1500	1950	2400	2900	3400	1100	1250	1400	1500	1950	2400	2900	3400
单槽质量/kg		826.31	1419	1885	2206	3600	5900	7500	10300	1154	1659	2259	2669	3868	6520	8000	11000
有效容积/m^3		1	2	3	4	8	16	24	38	1	2	3	4	8	16	28	38
生产能力（按矿浆体积计算）/$m^3 \cdot min^{-1}$		0.2～1	0.4～2	0.6～3	1.2～4	3～8	4～16	4～24	10～38	0.2～1	0.4～2	0.6～3	1.2～4	3～8	4～16	4～24	10～38
主轴电动机	型号	$Y132M_1-6$	$Y160M_2-8$	Y160L－8	Y180L－8	Y200L－8	Y250M－8	Y250M－8	Y280S－8	$Y132M_2-6$	Y160M－6	Y160L－6	Y180L－6	$Y200L_2-6$	Y280S－8	Y230S－8	Y280S－8
	功率/kW	4	5.5	7.5	11	15	30	30	37	5.5	7.5	7.5	15	22	37	37	45
	转速/$r \cdot min^{-1}$	960	720	720	970	730	730	730	740	960	970	970	970	970	740	740	980
叶轮	直径/mm	340	410	480	550	630	740	740	880	400	460	540	620	720	860	950	0
	高度/mm	215	256	300	340	390	460	460	545	155	175	207	247	321	349	0	0
	转速/$r \cdot min^{-1}$	281	247	219	200	175	160	160	138	358	331	266	215	185	16	153	0
	圆周速度/$m \cdot s^{-1}$	5	5.3	5.5	5.76	5.77	6.70	6.70	6.36	7.5	7.5	7.5	7	6.97	7	7.6	7.4
刮板电动机	型号	Y90S－4	Y90S－4	Y90L－4	Y90L－4	Y90L－4	Y90L－4	Y90L－4	Y90L－4	Y90S－4	Y90S－4	Y90L－4	Y90L－4	Y90L－4	Y90L－4	Y90L－4	Y90L－4
	功率/kW	1.1	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.1	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	转速/$r \cdot min^{-1}$	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400
刮板	转速/$r \cdot min^{-1}$	18	18	16	16	16	16	16	16	18	18	16	16	16	16	16	16
	直径/mm	500		580	600	600	700	700	500	500	500	580	600	600	700	700	700
鼓风机风压/kPa		≥12.6	≥14.7	≥19.8	≥19.8	≥21.6	≥25.5	≥36.4	≥34.3	≥12.6	≥14.7	≥19.8	≥19.8	≥21.6	≥25.5	≥30.4	≥34.3
最大充气量/$m^3 \cdot min^{-1}$		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

48.4.2.2 干式弱磁场磁选机

干式弱磁场磁选机包括磁力滚筒(又称磁滑轮)和永磁筒式磁选机两种。

磁力滚筒有电磁和永磁两种,近20年来,永磁磁力滚筒发展较快,其处理粒度上限已从75 mm发展到350 mm以上,组成磁系的永磁材料已从铁氧体发展到采用部分稀土钕铁硼磁性材料组成复合磁系。采用全钕铁硼磁性材料组成磁系,使磁滑轮的技术性能不断提高,选别效果不断改善,适用范围不断扩大。

A 磁力滚筒

磁力滚筒又称磁滑轮,有永磁和电磁两种,其结构简单,可直接安装在皮带运输机的头部,也可以配置成单独的干式磁选机。磁性物料随皮带移动到滚筒顶部时即被吸附,转到底部时自动脱落,而非磁性物料沿水平抛物线轨迹直接落下。它可用于物料除铁,特别是适用于磁铁矿块预选。普通磁力滚筒的给矿粒度为75~100 mm,大块磁力滚筒的给料粒度可达350 mm。北京矿冶研究总院机械所生产的CT型永磁磁力滚筒结构见图48-49。

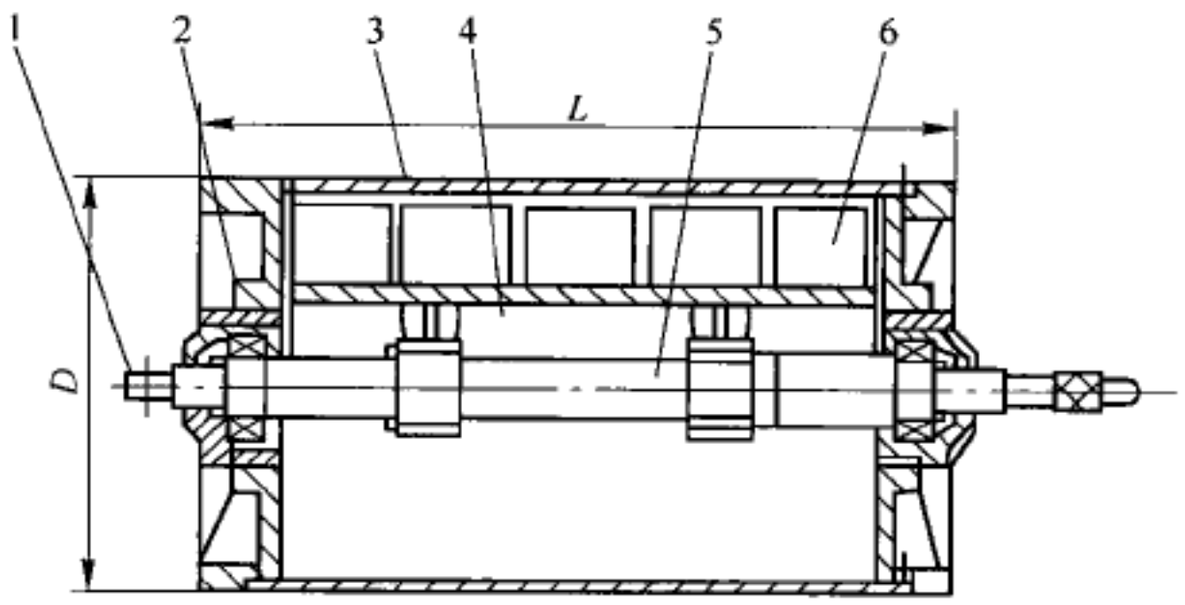


图48-49 CT型永磁磁力滚筒结构

1—轴承;2—端盖;3—筒体;4—磁轭;5—主轴;6—磁系

北京矿冶研究总院机械所生产的CT型和YG型永磁磁力滚筒,磁源采用高性能锶铁氧体(或钕铁硼磁钢)磁性材料。磁极组均布在筒内圆周,组成满圆形磁系,磁系和筒体一起随皮带同速转动,工作平稳,安全可靠。这种永磁磁力滚筒主要用于磁铁矿块的选别,还可广泛用于有色金属矿石、钢渣、建筑材料及其他物料的除铁。其技术参数见表48-51。

表48-51 北京矿冶研究总院机械所生产的永磁磁力滚筒技术参数

型 号	滚筒直径/mm	滚筒长度/mm	相应的皮带宽度/mm	筒表面磁感应强度/mT	允许最大扭矩/N·m	入选粒度/mm	处理能力/t·h^{-1}	质量/t
CT-0404	410	465	400	150~160	1300	10~40	>100	0.25
CT-0505	520	500	400	150	1300	10~40	>100	0.5
CT-0506	520	600	500	150	2100	10~40	>100	0.6
CT-0507	520	750	650	150	2120	10~40	>100	0.7
CT-0707	750	750	650	>160	2860	10~60	>100	1.02
CT-0709	750	950	800	>160	9760	10~60	>100	1.62
CT-0816	800	1600	1400	>160	9760	10~60	100~150	2.85
CT-1010	1000	970	800	200~210	5590	10~100	150~200	3.41
CT-1012	1000	1170	100	>200	10680	<100	200	4.01
CT-1014	1000	1400	1200	>200	12810	<100	200	4.6
CT-1016	1000	1600	1400	160~210	14920	10~100	150~200	5.2
CT-1210	1200	970	800	160~210	8380	10~100	150~200	4.38

续表48-51

型 号	滚筒直径/mm	滚筒长度/mm	相应的皮带宽度/mm	筒表面磁感应强度/mT	允许最大扭矩/N·m	入选粒度/mm	处理能力/t·h^{-1}	质量/t
CT-1212	1200	1170	1000	>160	10470	<100	200	5.28
CT-1214	1200	1400	1200	>160	12570	<100	200	6.07
CT-1216	1200	1600	1400	>160	14580	<100	200	6.67
CT-1218	1200	1800	1600	>160	16620	<120	200	7.26
CT-1412	1400	1200	1000	>160	16000	<120	200	6.0
CT-1414	1400	1400	1200	>160	20000	<120	200	7.1
CT-1416	1400	1600	1400	410	25000	<400	300	9.8
YG40-AB	410	465	400	150~160	1300	10~40	<100	0.25
YG50-AB	520	850	500	160	2100	10~45	<100	0.46
YG65~AB-1	750	1000	650	170	2860	10~60	<100	1.23
YG65-AB-2	520	1000	650	160	2100	10~45		1.38
YG-AB-1/2	1000	1300	800	200	5590	10~100	150~200	3.05
YG-AB-3	750	1300	800	150~160	5500	10~80	<100	1.58
YG100-AB-1/3	1200	1500	1000	200		10~120		5.05
YG120-AB-1	1000	1400	1200	>300		10~250	<200	4.0
CTDY1214	1250	1400	1200	>300		10~400	300~600	4.5

注:型号含义示例YG100-A-1:Y-永磁,G-滚筒,100-配用皮带宽度(cm),A-传动方式,1-安装形式;YG型磁力滚筒有两种传动方式,其中A型主轴伸出轴承座,可连接传动装置,B型主轴不伸出轴承座,不可连接传动装置。

生产磁力滚筒的主要厂家还有北京跨新粉体工程科技有限公司、天源科技、梧矿、隆基磁电等。

B 干式永磁筒式磁选机

干式永磁筒式磁选机主要用于细颗粒强磁性矿物的干式分选,也适用于从粉状物料中选出磁性杂质或磁性物料的提纯,在冶金、化工、水泥、陶瓷、砂轮、粮食等行业,以及烟灰、炉渣的物料处理方面得到日益广泛的应用。它具有工艺流程简单、省去浓缩和过滤的脱水作业、设备数量少、占地面积小、节水、成本低等优点,适用于干旱缺水及寒冷地区。细颗粒级干式永磁筒式磁选机结构见图48-50,技术参数见表48-52。

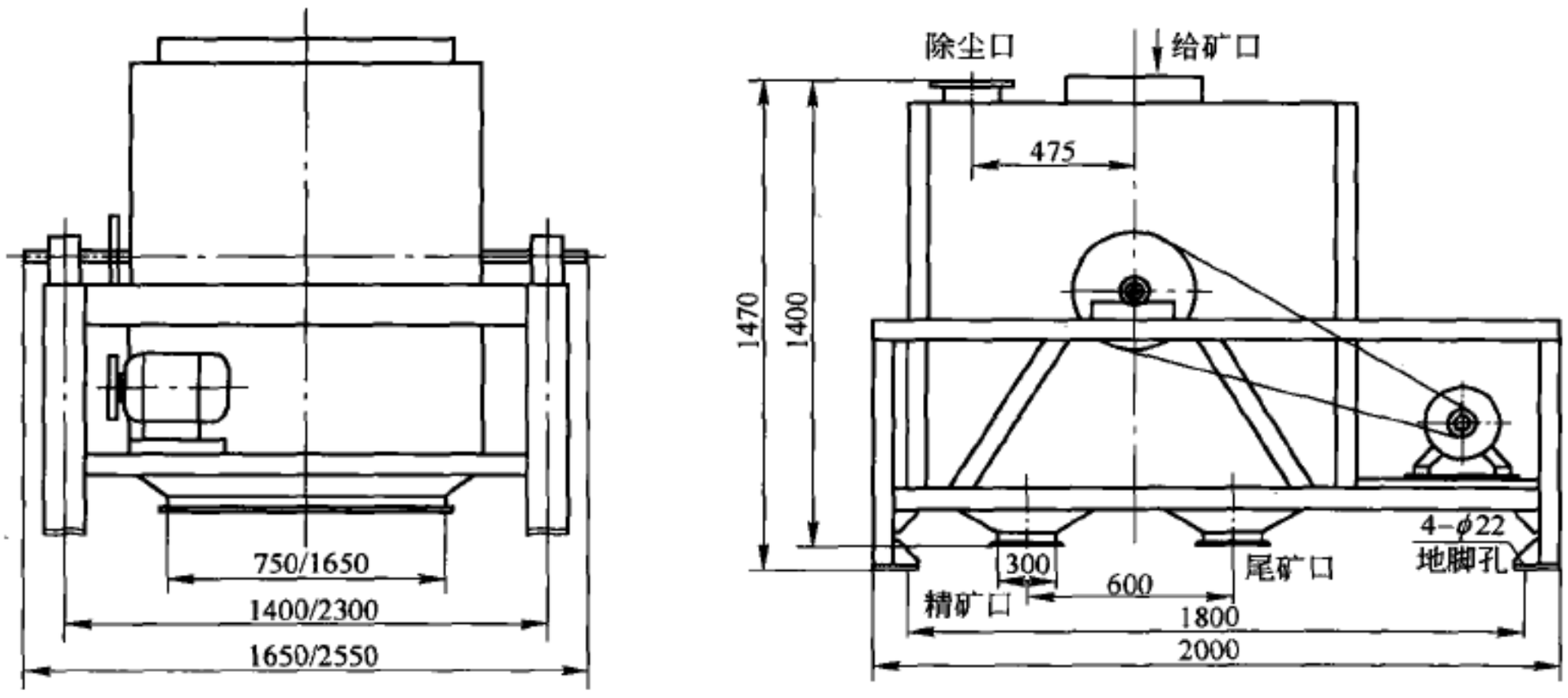


图48-50 干式永磁筒式磁选机结构示意图

表 48-52 干式永磁筒式磁选机技术参数

型 号	极距/mm	选箱形式	入选粒度/mm	入选允许湿度/%	筒表面磁感应强度/mT	筒表面转速/r·min^{-1}	处理能力/t·h^{-1}	电动机功率/kW	质量/t	外形尺寸(长×宽×高)/mm×mm×mm
CTG 69/3	30	两产品	0.5~0	≤1	110(180~450)	150~300	3~5	2.2	2.52	2000×1650×1980
CTG 69/5	50	两产品	1.5~0	≤2	120(180~450)	150~300	5~10	2.2	2.60	
CTG 69/9	90	两产品	1.5~0	≤3	130(180~450)	75~150	10~15	2.2/2.2	2.60	
2CTG 69/3/3	30/30	两产品	0.5~0	≤1	110/110(180~450)	150~300	3~5	2.2/2.2	3.916	2000×1650×2880
2CTG 69/5/5	50/50	两产品	1.5~0	≤2	120/120(180~450)	150~300	5~10	2.2/2.2	4.1	
2CTG 69/9/9	90/90	两产品	5~0	≤3	130/130(180~450)	75~150	10~15	2.2/2.2	4.1	
2CTG 69/3/5	30/50	三产品	0.5~0	≤1	110/120(180~450)	150~300/150~300	3~5	2.2/2.2	4.1	
2CTG 69/5/9	50/90	三产品	1.5~0	≤2	120/130(180~450)	150~300/5~150	5~10	2.2/2.2	4.1	

干式永磁筒式磁选机主要制造厂家有:北京矿冶研究总院、北京跨新、天津科技、梧矿、辽研矿等。

20 世纪 80 年代,北京矿冶研究总院在张家洼铁矿进行了大块磁选机工业试验,对给入自磨机原矿(粒度为 350 mm)进行磁选机甩尾试验,结果提高了入磨品位,取得了较好的经济效益。后来马鞍山矿山研究院等也都推出了大块磁选机。

近年来,大块磁选机又在向大功率、长皮带方向发展,如山东韩旺铁矿使用的 CTDG-1010N 型磁选机皮带长 70 m,驱动功率 70 kW;河北西石门铁矿使用的 CTDG-1214N 型磁选机皮带长 130 m,驱动功率 130 kW。除表 48-51 中所列大块磁选机外,还可以根据用户要求,设计制造各种规格的大块磁选机。这就进一步扩宽了大块磁选机的应用范围。

北京跨新于 2006 年推出了干式永磁筒形磁选机(见图 48-51),其技术参数见表 48-53。



图 48-51 CTG815 型高效干式磁选机

表 48-53 北京跨新生产的干式永磁筒形磁选机技术参数

规格型号	筒体尺寸/mm		筒体转速 /r·min^{-1}	处理量		配用电机 /kW	外形尺寸/mm×mm×mm	机器质量 /kg
	筒径	长度		/t·h^{-1}	/m^3·h^{-1}			
CTG-66	600	600	39	5~10	15~30	1.5	1450×1250×1100	480
CTG-69	600	900	39	8~15	24~45	2.2	1750×1250×1100	630
CTG-612	600	1200	39	10~20	30~60	2.2	2150×1250×1100	780
CTG-615	600	1500	39	12~25	36~75	2.2	2450×1250×1100	930
CTG-618	600	1800	39	15~30	45~90	2.2	2750×1250×1100	1080
CTG-759	750	900	35	10~25	30~75	2.2	2130×1480×1220	670
CTG-7512	750	1200	35	15~30	49~90	2.2	2460×1480×1220	840
CTG-7515	750	1500	35	18~40	54~120	2.2	2760×1480×1220	1000
CTG-7518	750	1800	35	20~45	60~135	3	3360×1480×1220	1170
CTG-618	750	1200	35	25~50	75~150	3	3360×1480×1220	1340
CTG-912	900	1200	31	15~35	45~105	3	2510×1630×1370	1050
CTG-915	900	1500	31	20~40	60~120	4	2810×1630×1370	1240
CTG-918	900	1800	31	25~55	75~165	4	3110×1630×1370	1620
CTG-921	900	2100	31	30~60	90~180	4	3410×1630×1370	1620
CTG-924	900	2400	31	35~64	105~190	4	3710×1630×1370	1810
CTG-927	900	2700	31	40~70	120~210	4	4010×1630×1370	1950
CTG-10512	1050	1200	22	25~50	75~150	4	2530×1780×1520	1250
CTG-10515	1050	1500	22	35~65	105~195	4	2830×1780×1520	1480
CTG-10518	1050	1800	22	40~75	120~225	5.5	3130×1780×1520	1700
CTG-10512	1050	2100	22	45~88	135~264	5.5	3430×1780×1520	1940
CTG-10524	1050	2400	22	52~100	156~300	55	3730×1780×1520	2170
CTG-10527	1050	2700	22	58~115	174~345	7.5	4030×1780×1520	2400
CTG-10530	1050	3000	22	70~150		7.5	4430×1780×1520	2700
CTG-1215	1200	1500	19	35~70	105~210	5.5	2840×1930×1670	1800
CTG-1218	1200	1800	19	45~80	135~240	5.5	3140×1930×1670	2100
CTG-1221	1200	2100	19	55~90	165~270	7.5	3440×1930×1670	2400
CTG-1224	1200	2400	19	65~100	195~300	7.5	3740×1930×1670	2700
CTG-1227	1200	2700	19	75~120	225~300	7.5	4040×1930×1670	3000
CTG-1230	1200	3000	19	85~130	225~390	7.5	4340×1930×1670	3300

48.4.2.3 湿式弱磁场磁选机

A 概述

中国在建国初期只有电磁筒式磁选机和电磁带式磁选机，直到1962年才开始永磁磁选机的研制，于1963年推出了永磁筒式磁选机，其突出优点是省电、磁感应强度高、结构简单、造价低、容易操作维护、机器占地面积小、处理量大。1965—1966年国家科委组织了北京矿冶研究总院和沈阳矿山机器厂联合设计永磁筒式磁选机，并指定沈阳矿山机器厂为制造厂家，北京矿冶研究总院还帮助沈阳矿山机器厂建立了锶铁永磁材料基地。

B 永磁筒式磁选机

a BK系列永磁筒式磁选机

北京矿冶研究总院机械研究所研制、生产的新型 BK 系列永磁筒式磁选机分为下列 5 种类型:BKY 型、BKC 型、BKJ 型、BKW－Ⅱ型、BKF 型。它们分别适用于:(1) BKY 型磁铁矿预选用筒式磁选系列,专用于细碎或自磨机排矿的较粗粒矿的预选抛尾;(2) BKC 型磁铁矿粗选用筒式磁选系列,专用于磨矿后第一段的粗选富集,尽可能多地抛出合格尾矿,尽量提高精矿品位;(3) BKJ 型磁铁矿精选用筒式磁选机系列,专用于磁铁矿精选,使精矿达到所需的品位要求,同时保证充分的磁性铁回收率;(4) BKW－Ⅱ型磁铁矿尾矿再选用筒式磁选机系列,专用于正常生产时尾矿扫选和生产出现意外故障时的回收控制;(5) BKF 型反浮选工艺用筒式磁选机系列,专用于磁铁矿反浮选工艺中对浮泡沫的浓缩和回收。

BK 系列磁选机结构见图 48-52,技术参数见表 48-54。

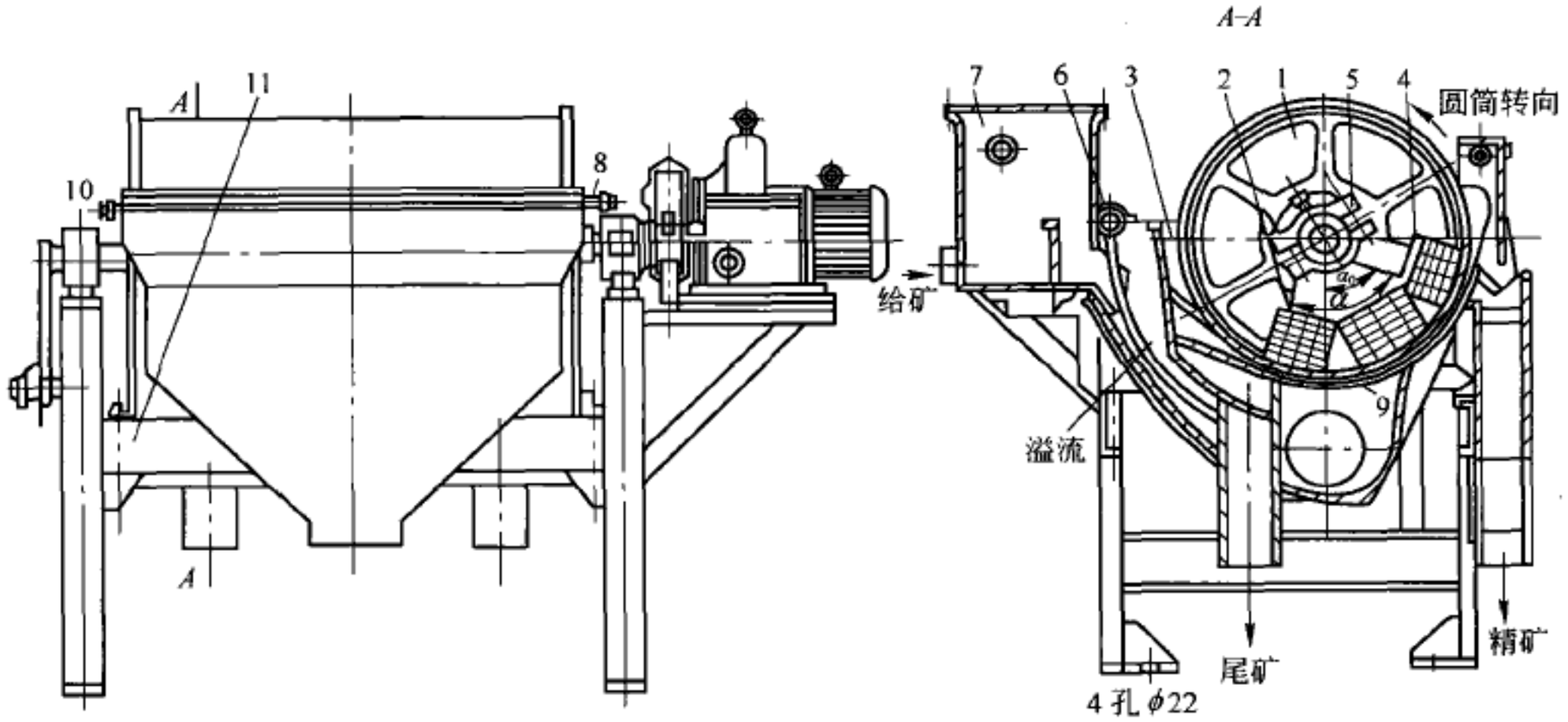


图 48-52 BK 型永磁筒式磁选机

1—圆筒;2—磁系;3—槽体;4—磁导板;5—支架;6—喷水管;7—给矿箱;
8—卸矿水管;9—底板;10—磁偏角调整装置;11—支架

表 48-54 BK 系列磁选机技术参数

型 号	圆筒尺寸/mm		筒表面磁感应强度/mT	处理能力/t·h^{-1}	给料粒度/mm	传动电动机功率/kW	外形尺寸(长×宽×高)/mm×mm×mm	质量/t
	筒径	筒长						
CTB－612 CTN－612 CTS－612	600	1200	150	10～20	0.3	1.6	2469×1260×1190	1.5
CTB－618 CTN－618 CTS－618		1800		15～30		1.6	3069×1260×1190	1.8
CTB－712 CTN－712 CTS－712	750	1200	150	15～30	0.4	1.6	2538×1440×1380	2.0
CTB－715 CTN－715 CTS－715		1500		20～45		2.6	3277×1460×1380	2.2
CTB－718 CTN－718 CTS－718		1800		30～65		2.6	3827×1480×1380	2.5

续表 48-54

型 号	圆筒尺寸/mm		筒表面磁感应强度/mT	处理能力/t·h^{-1}	给料粒度/mm	传动电动机功率/kW	外形尺寸(长×宽×高)/mm×mm×mm	质量/t
	筒径	筒长						
CTB-918 CTN-918 CTS-918	900	1800	160	45~80	0.6	4.0	2964×1605×1555	2.8
CTB-924 CTN-924 CTS-924		2400		70~110		4.0	3700×1635×1555	3.5
CTB-930 CTN-930 CTS-930		3000		90~140		5.5	4174×1665×1555	4.3
CTB-1021 CTN-1021 CTS-1021	1050	2100	1800~220	80~120	<3	4.0	3380×1590×1790	4.8
CTB-1024 CTN-1024 CTS-1024		2400		100~160		5.5	3680×1610×1790	5.4
CTB-1030 CTN-1030 CTS-1030		3000		120~200		7.5	4280×1630×1790	6.0
CTB-1218 CTN-1218 CTS-1218	1200	1800	200~210	80~140	<3	5.5	3102×2155×2025	5.1
CTB-1224 CTN-1224 CTS-1224		2400		100~190		7.5	3742×2175×2025	6.1
CTB-1230 CTN-1230 CTS-1230		3000		130~240		7.5	4342×2195×2025	7.0

b KX 型、CT 系列湿式永磁筒式磁选机

北京跨新粉体工程科技有限公司吸收了国内外筒式永磁磁选机的特点,结合中国的国情自主研发了 KX 型、CT 系列湿式永磁筒式磁选机,其技术参数见表 48-55。

表 48-55 北京跨新生产的永磁筒式磁选机技术参数

型 号	圆筒规格/mm		筒表面磁感应强度/mT		圆筒转速/r·min^{-1}	处理能力/t·h^{-1}	电动机功率/kW	机器质量/t
	直径	长度	扫选区	脱水区				
CTB-712	750	1200	250	180	35	15~30	3	1.5
CTB-718	750	1800	250	180	30	20~45	3	2.2
CTB-1018	1050	1800	180	180	20	35~75	5.5	4.3
CTB-1021	1050	2100	180	180	20	40~90	5.5	5
CTB-1024	1050	2400	180	180	20	52~100	5.5	4.2
CTB-1030	1050	3000	180	180	20	62~120	7.5	6.5
CTB-1218	1200	1800	180	180	18	47~90	7.5	5
CTB-1221	1200	2100	180	180	18	55~110	7.5	5.8
CTB-1224	1200	2400	180	180	18	82~120	7.5	

续表 48-55

型号		圆筒规格/mm		筒表面磁感应强度/mT		圆筒转速/r·min⁻¹	处理能力/t·h⁻¹	电动机功率/kW	机器质量/t
		直径	长度	扫选区	脱水区				
CTB-1230		1200	3000	180	180		80~150	7.5	
CTB-1530		1500	3000	180	180		90~170		
CTB-1540		1500	4000	180	180		115~220		
非标准	CTB-76	750	760	180	180	35	5~10	2.2	1.27
	CTB-712	750	1200	155		35	5~10	4	
	CTB-712	750	1200	180	180	35	5~10	5.5	
	CTB-713	750	1200	200	180	35	5~10		

此外，中国生产筒式磁选机比较著名的厂家还有沈阳矿山机器厂、吉林新冶机械厂等。其技术参数和基本结构与北京矿冶研究总院、北京跨新粉体工程科技有限公司产品相近。抚顺隆基磁电是生产磁选设备的后起之秀，产品品种齐全，制造精良，深受用户欢迎，其产品技术参数见表 48-56。

表 48-56 隆基磁电生产的永磁单筒磁选机主要技术参数

型号	规格/mm		筒表面磁感应强度/mT		分选粒度/mm	处理能力/$m^3 \cdot h^{-1}$	外形尺寸(长×宽×高)/mm×mm×mm	电动机功率/kW	质量/kg
	筒径	筒长	平均	扫选区					
CTN-718	750	1800	260	300	0~0.6	40~130	2815×1485×1220	3	2410
CTN-918	900	1800	260	300	0~0.6	80~260	2925×1685×1470	4	3550
CTN-924	900	2400	260	300	0~0.6	140~320	3525×1685×1470	4	4180
CTN-1015	1050	1500	260	300	0~0.6	70~250	2728×1738×1641	5.5	3470
CTN-1018	1050	1800	260	300	0~0.6	100~280	3028×1738×1641	5.5	3810
CTN-1021	1050	2100	260	300	0~0.6	130~310	3328×1738×1641	5.5	4150
CTN-1024	1050	2400	260	300	0~0.6	160~340	3628×1738×1641	5.5	4510
CTN-1027	1050	2700	260	300	0~0.6	190~270	3928×1738×1641	5.5	4850
CTN-1030	1050	3000	260	300	0~0.6	220~400	4228×1738×1641	5.5	5190
CTN-1033	1050	3300	260	300	0~0.6	250~430	4528×1738×1641	5.5	5930
CTN-1218	1200	1800	260	300	0~0.6	140~330	3018×1946×1750	5.5	4380
CTN-1221	1200	2100	260	300	0~0.6	170~360	3418×1946×1750	7.5	4740
CTN-1224	1200	2400	260	300	0~0.6	200~390	3718×1946×1750	7.5	5150
CTN-1227	1200	2700	260	300	0~0.6	230~420	4018×1946×1750	7.5	5540
CTN-1230	1200	3000	260	300	0~0.6	260~450	4318×1946×1750	7.5	5960
CTN-1540	1500	4000	260	300	0~0.6	360~550	5450×2345×2450	11	9870

c RTG 型稀土永磁干式筒形强磁选机

RTG 稀土永磁干式筒形强磁选机是北京矿冶研究总院研制、生产的高效磁分离设备。磁系全部采用高性能稀土钕铁硼材料组成，经过巧妙的开放式磁路设计，筒表分选区最高磁感应强度达到 0.8 T 以上，是常规中磁机的 3~5 倍，分选区的磁场磁力可达到电磁选机的磁力水平。分选筒体采用耐磨不锈钢精制而成；被分选矿物通过振动给料器均匀地给到分选筒的上部，旋转的筒体把非磁性物料抛离筒体，磁性物料受到强磁场力作用吸向筒体，用

粉矿板很方便、精确的强磁性、非磁性物料分离。强磁场力用于筒式磁选机分选中、弱磁性矿物变成现实。设备处理量很大,分选矿物粒级范围宽,分离精度高,不堵塞,结构简单,维护方便,耗电量仅为电磁选机的20%。本系列磁选机可用于强、中、弱磁性物料的干式分选;对磁铁矿、假象半假象赤铁矿分选粒度上限达25 mm;有色金属矿如锡石除铁,从海滨砂矿中回收TiO_2;锰铁矿、石榴子石的富集;本机尤其适合非金属矿的除铁提纯,如石英砂、钾长石、金红石、锆英砂等及工业原料的二次回收,分选粒度下限可达0.074 mm(200目)。

48.4.2.4 湿式强磁场磁选机

A CS-1型和CS-2型湿式电磁感应辊强磁场磁选机

CS-1型和CS-2型湿式电磁感应辊强磁场磁选机由马鞍山矿山研究院先后于1982年和1988年研制成功,并由天源科技生产,可用来选别氧化锰矿、菱锰矿、赤铁矿、褐铁矿、假象赤铁矿、菱铁矿、镜铁矿等弱磁性矿物,也可用于有色金属矿物中黑钨与锡石、锡石与褐铁矿的分离等,是选矿厂获得精矿、恢复矿石地质品位或入磨前预选的有效设备。由于该磁选机性能好,加工制造精良,已在中国锰矿和红铁矿选矿中得到广泛应用。CS-1型湿式磁场磁选机结构见图48-53,其技术参数见表48-57。

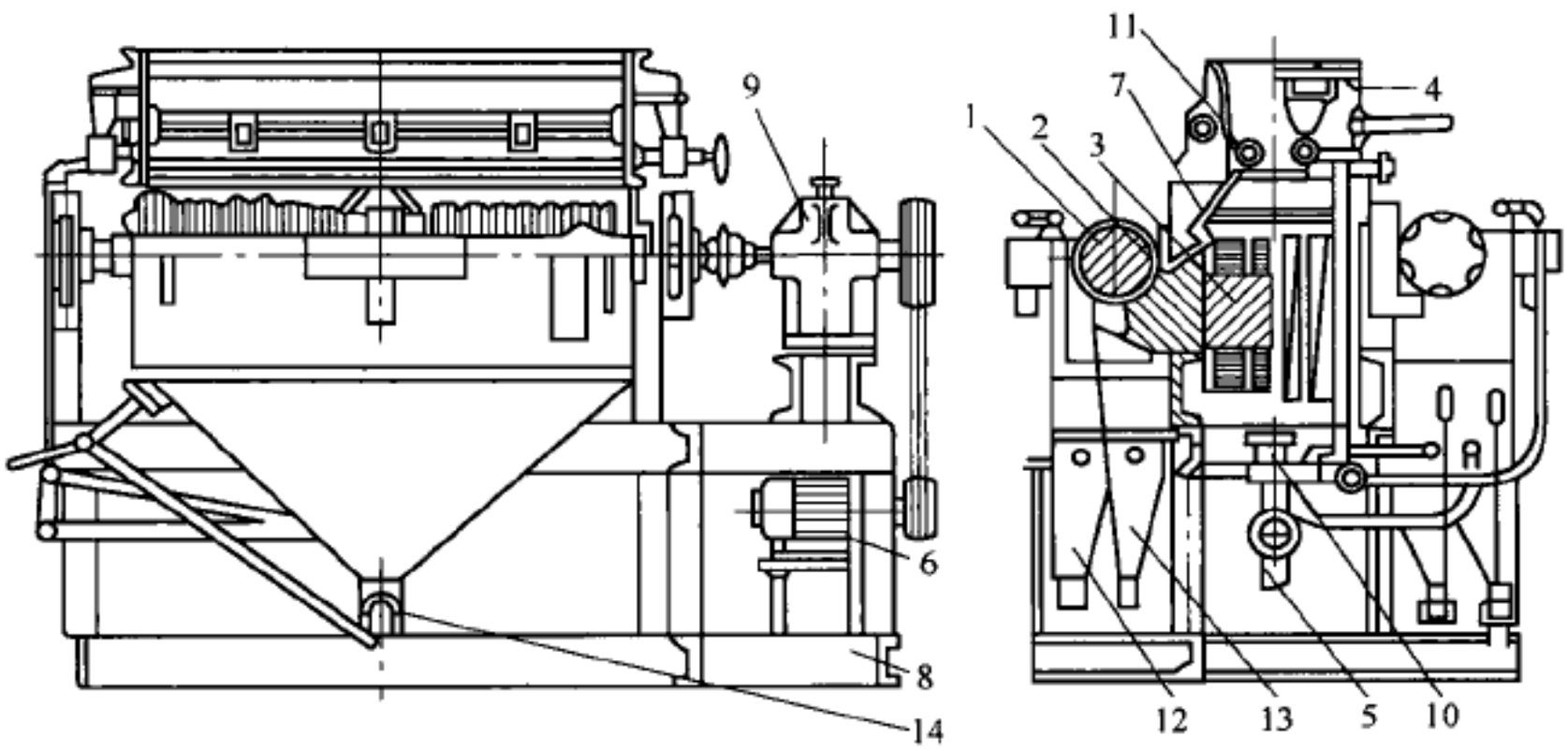


图48-53 CS-1型湿式电磁感应辊强磁选机(马鞍山矿山研究院,天源科技)

1—辊子;2—座板(磁极头);3—铁芯;4—给矿箱;5—水管;6—电动机;7—线圈;8—机架;9—减速箱;10—电机;11—给料辊;12—精矿箱;13—尾矿箱;14—球形阀

表48-57 CS型湿式电磁感应辊强磁场磁选机主要技术参数

型号		CS-1	CS-2	CS-3	CS-4
感应辊	直径×长度/mm×mm	375×1452	380×1372	375×1372	375×770
	数量/个	2	2	2	2
	转速/$r \cdot min^{-1}$	40,45,50	40,45,50,55		
磁感应强度/T		0.1~1.87(可调)	0.4~1.78(可调)	0.9~1.92	0.1~1.75
处理能力(与矿种及粒度有关)/$t \cdot h^{-1}$		8~10(贫氧化锰矿) 15~20(贫赤铁矿)	25~30	5~10	3~10
额定激磁电流/A		110	128		
激磁功率/kW		5.5	9.7		
激磁线圈允许温度/℃		130	130		
传动电动机	型号	Y180L-6	Y180L-6		
	功率/kW	15×2	15×2	7.5×2	7.5×2

续表 48-57

型　　号	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4
冷却风机功率/kW	0.09×2	0.09×2		
最大零件(铁芯)质量/kg	1.795	1.795		
最大部件(1个铁芯,4个线圈,2个磁极头)质量/kg	4.475	4.57		
机器总质量/kg	14.8	16	8.63	7.64
外形尺寸(长×宽×高)/mm×mm×mm	3250×2374×2227	3320×2400×2780	2770×2185×2210	2390×2014×2100

B　SHP 型电磁环式磁选机

SHP 型电磁环式磁选机是长沙矿冶研究院于 20 世纪 80 年代初推出的湿式电磁强磁选机,该机的特点是:(1) 线圈冷却由风冷改为油冷,这样可降低噪声,冷却效果好,节电,体积小,质量轻;(2) 由于有合理的定位机构,安装调整容易;(3) 装有自报警系统,设备运行安全可靠。

SHP 型强磁选机结构见图 48-54,主要技术参数见表 48-58。

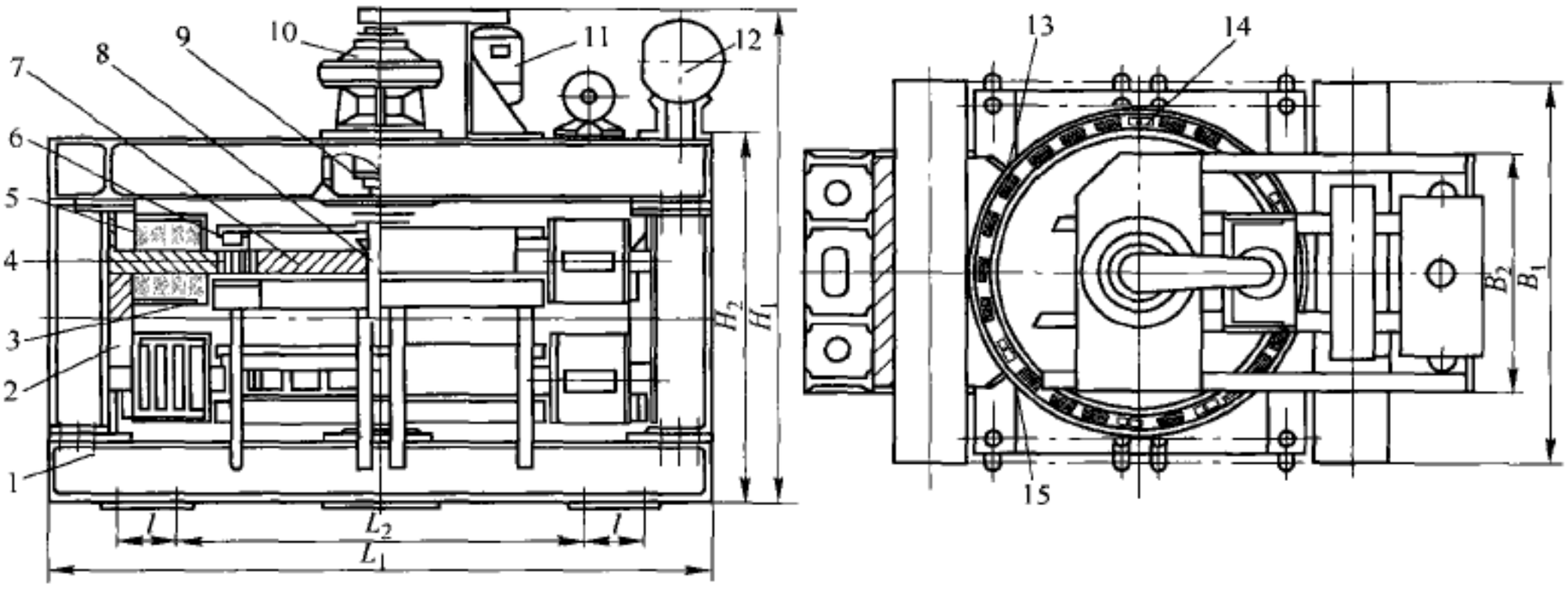


图 48-54　SHP 型强磁选机

1—框架;2—磁条;3—接矿槽;4—分选箱;5—激磁线圈;6—拨矿圈;7—转盘;8—主轴;9—联轴器;10—减速机;11—电动机;12—冷却系统;13—中冲水;14—精冲水;15—给矿嘴

表 48-58　SHP 型湿式双盘强磁选机技术参数

型号	转盘直径/mm	转盘个数/个	转盘转速/r·min^{-1}	磁感应强度/T	给矿		处理量/t·h^{-1}	耗水量/m^3·t^{-1}	激磁功率/kW	传动电动机功率/kW	外形尺寸(长×宽×高)/mm×mm×mm	最重件质量/t	机器质量/t
					最大粒度/mm	浓度/%							
SHP-500	500	1	5.0	1.4	1.5	35~50	0.6~1	3.0	3.4	2.2	1 558×1 092×2 000	0.7	4.5
SHP-700	700	2	5.0	1.4	0.9	35~50	4~6	3.0	11.5	4.0	2 983×1 344×3 528	2	12
SHP-1000	1 000	2	5.0	1.4	0.9	35~50	10~15	3.0	26.4	5.5	3 708×1 518×3 900	4	21
SHP-2000	2 000	2	4.0	1.4	0.9	35~50	35~50	3.0	60	22	5 100×2 450×4 330	11	53
SHP-3200	3 200	2	3.5	1.4	0.9	35~50	80~120	3.5	127	35	7 157×3 480×4 820	15.5	105

注:1. 供电电压为 380 V;

2. 线圈最高温升为 60℃,油出口最高温升为 50℃;

3. 中帮冲洗水压为 200~400 kPa;

4. 精矿冲洗水压常用为 400 kPa,备用为 750 kPa;

5. 给矿点数为 4 个,但 SHP-500 型为 2 个。

几乎是与长沙矿冶研究院同时,北京矿冶研究总院也推出电磁环式强磁选机,与长沙矿冶研究院不同的是磁系结构有更好的设计,采用铜板式组合磁系,可采用水冷,使磁力性能得到很大提高。

C SLON 型立环强磁选机

SLON 型立环强磁选机于 1986—1990 年间由赣州金环磁选设备有限公司(赣磁)等单位研制成功,现由该公司及赣州有色冶金机械有限公司(赣冶)生产,是目前国内应用最广泛的一种高梯度磁选设备。这是一种利用磁力、脉动流体力和重力等综合力场选矿的新型高效连续选矿设备,适用于粒度为 -200 目占 60%~100%(或 1 mm 以下)的红铁矿、锰矿、钛铁矿、黑钨矿等细粒弱磁性矿物的分选和高岭土、铝土矿、石英砂等非金属矿物的提纯。

SLON -1500 型磁选机主要由脉动机构、激磁线圈、轭和转环等组成。转环用普通不锈钢加工的 1 块中环板 2 块侧环板和 72 块梯形隔板围成双列共 74 个分选室,用 1.0 mm × 4 mm × 12 mm 导磁不锈钢板网和 0.7 mm × 10 mm × 25 mm 普通不锈钢打孔网交替重叠构成磁介质堆,导磁网和打孔网的充填率分别为 12% 和 3.2%。选别时,转环做顺时针旋转,矿浆从给矿斗给入,沿上铁轭缝隙流经转环,矿浆中的磁性颗粒吸着在磁介质表面,由转环带至顶部无磁场区,被冲洗水冲入精矿斗;非磁性颗粒则沿下铁轭缝隙流入尾矿部带走。其结构见图 48-55。

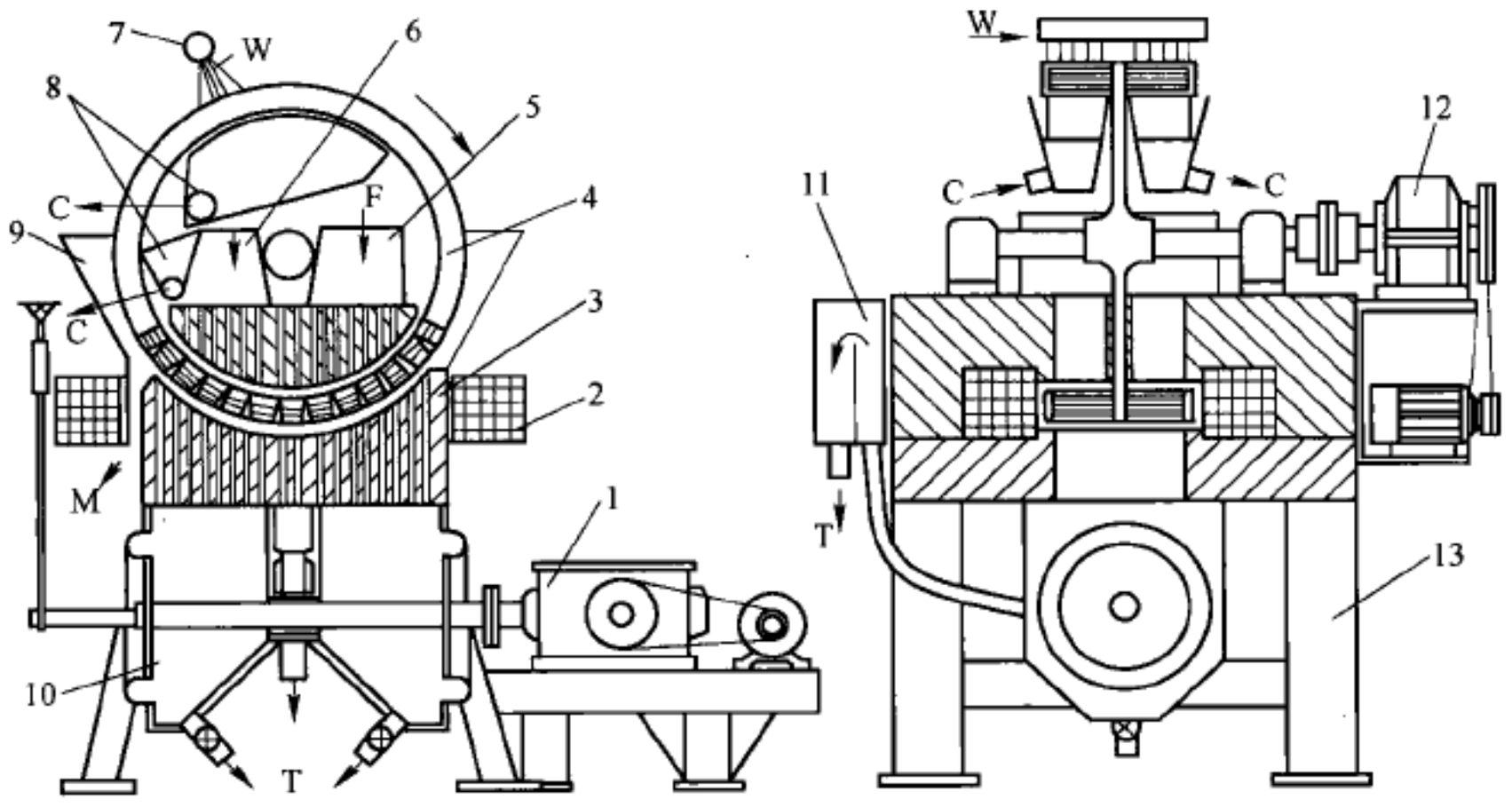


图 48-55 SLON -1500 型立环脉动高梯度磁选机(赣冶)

1—脉动机构;2—激磁线圈;3—铁轭;4—转环;5—给矿斗;6—漂洗水;7—精矿冲洗水管;8—精矿斗;9—中矿斗;10—尾矿斗;11—液面斗;12—转环驱动机构;13—机架;C—精矿;F—给矿;M—中矿;T—尾矿;W—清水

SLON -1500 型立环脉动高梯度磁选机的特点是转环立式旋转,反向冲洗精矿,并配有脉动机构(用来消除机械夹杂现象),具有富集比大、回收率高、分选粒度宽、磁介质不易堵塞、操作与维修方便、适应性强等优点。该机的规格和技术参数见表 48-59。

表 48-59 赣磁生产的 SLON 立环脉动高梯度磁选机主要技术参数

型 号	SLON-2500	SLON-2000	SLON-2000(中磁)	SLON-1750	SLON-1750(中磁)	SLON-1500	SLON-1500(中磁)	SLON-1250	SLON-1000	SLON-750	SLON-500
转环直径/mm	2500	2000	2000	1750	1750	1500	1500	1250	1000	750	500
背景磁感应强度/T	0~1.0	0~1.0	0~0.6	0~1.0	0~0.6	0~1.0	0~0.4	0~1.0	0~1.0	0~1.0	0~1.0
激磁功率/kW	0~94	0~74	0~42	0~62	0~38	0~38	0~16	0~35	0~28	0~20.4	0~16
驱动功率/kW	11+11	5.5+7.5	5.5+7.5	4+4	4+4	3+4	1.5+4	1.5+2.2	1.1+2.2	0.55+0.75	0.18+0.37
脉动冲程/mm	0~30	0~30	0~30	0~30	0~40	0~30	0~40	0~30	0~30	0~30	0~30
脉动冲次/min^{-1}	0~300	0~300	0~300	0~300	0~300	0~300	0~450	0~300	0~300	0~400	0~400
给矿粒度/mm	0~2.0	0~2.0	0~2.0	0~1.3	0~1.3	0~1.3	0~1.3	0~1.3	0~1.3	0~1.3	0~1.3
给矿浓度/%	10~45	10~45	10~45	10~45	10~45	10~45	10~45	10~45	10~45	10~45	10~45
矿浆流量/$m^3 \cdot h^{-1}$	200~450	100~200	100~200	75~150	75~150	20~100	75~150	20~50	12.5~20	1~2	0.5~1
干矿处理量/$t \cdot h^{-1}$	80~150	50~80	50~80	30~50	30~50	20~30	30~50	10~18	4~7	0.1~0.5	0.05~0.25
机器质量/t	105	50	50	35	28	20	15	14	7.2	3	1.5
外形尺寸($X \times Y \times Z$)/m×m×m	5.5×4.9×5.3	4.2×3.5×4.2	4.2×3.55×4.1	3.9×3.3×3.8	3.9×3.24×3.53	3.6×2.9×3.2	3.6×2.58×3.0	3.2×2.3×2.7	2.7×2.0×2.4	2.0×1.4×1.6	8.8×1.4×1.32

48.4.3 尼尔森选矿机

48.4.3.1 概述

尼尔森离心重选技术的核心载体是尼尔森选矿机(Knelson Concentrators)。尼尔森选矿机是一种高效的离心重选设备。

尼尔森选矿机适合于从矿石中回收金、铂族等贵金属及其他大密度矿物的选别,已成为世界黄金、有贵金属伴生的有色金属选矿厂最受欢迎的重选设备之一,选别高效、环境友好。在黄金工业中,它是替代混汞板、跳汰机等装置的最好选择。

尼尔森选矿机最早的产品始于 1978 年,到 2008 年为止,已在 70 多个国家使用,累计安装已达 3700 多台(套)。在中国,从 2001 年起到 2009 年为止,尼尔森选矿机已经被较大规模地使用,应用的矿山规模为 100~35000 t/d,在有色金属伴生贵金属(金、铂族)的大型矿山的应用已经取得突破。目前中国客户的尼尔森设备已达约 60 台(套)。到 2008 年为止,尼尔森公司已向世界市场提供连续排矿型 CVD 设备 60 多台套。在国外,连续排矿型 CVD 尼尔森选矿机已经工业应用到钨、锡矿、铬铁矿及含金硫化物选别、滑石除铁等。

48.4.3.2 尼尔森选矿机结构与工作原理

A 尼尔森选矿机基本结构

尼尔森选矿机的分选机构是一个内壁带有流态化水孔的双壁锥,可理解为由两个可一

同旋转的立式同心锥构成。间断排矿型尼尔森富集锥断面见图48-56。

外锥与内锥之间构成一个密封水腔。内锥的内侧有数圈沟槽,并有按一定设计排列的进水孔,叫流态化水孔;内锥称为富集锥。CVD尼尔森的结构虽有所不同,但分选原理相近。

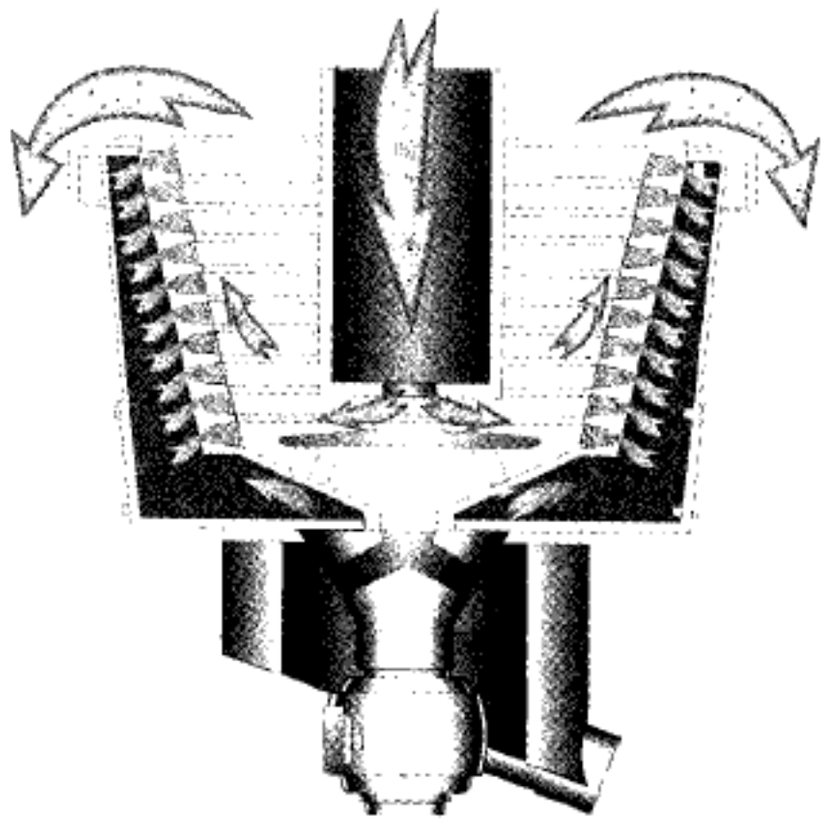


图48-56 间断排矿型尼尔森富集锥断面

设备的其余部分由给矿、排矿、供水(气)装置及驱动、自动控制系统和机架等组成。

B 尼尔森选矿机工作原理

尼尔森选矿机是基于离心原理的强化重力选矿设备。在高倍的强化重力场内,密度大和密度小的矿物之间的重力差别被极大地放大了,这使得轻重矿物之间的分离比自然重力场内变得更加容易;而特殊设计的物料床层保持结构,在具有专利技术的流态化水和干涉沉降的相互作用下,能够持续地保持松散状态。

在上述条件下,重矿物颗粒能够很好地取代轻矿物颗粒在选别床层中占据的位置而保留下来,轻矿物颗粒则作为尾矿排出,从而实现矿物颗粒按密度分选。

该机在生产运行时,富集锥内的离心加速度可达自然重力加速度的60~200倍,当矿浆给入到富集锥底部时,矿浆在离心力的作用下被甩向富集锥的内侧壁,并沿着内壁向上运动,同时由富集锥的进水孔连续向锥内注入水流使床层呈流态化。在离心力和反冲水力的共同作用下,单体金等重矿物颗粒能克服水的径向阻力,而离心沉降或钻隙沉降在精矿床内。脉石矿物因受离心力较小,难以克服反冲水力的作用,结果在轴向水流冲力和离心力轴向分力的共同推动下而被排出富集锥成为尾矿。

48.4.3.3 适用条件

A 适用矿石

尼尔森选矿机现有两种类型的产品,一种是间断排矿型,另一种是连续可变排矿型(CVD型),根据精矿产率大小不同,两类产品各自适用于不同的应用场合。

大致地说,以0.1%为分界线,精矿产率在分界线以下考虑用间断排矿型,反之则用连续可变排矿型。

间断排矿型排矿周期取决于所处理矿石的性质、给矿量等,岩矿一般为1~4 h,砂矿一般为4~12 h。CVD型可连续排矿,并根据需要连续调节精矿产率,可在0~50%范围内任意选择。

间断排矿型尼尔森选矿机适用于贵金属回收,包括金和铂族金属等。其中最为广泛的应用是岩(脉)金、砂金及有色金属伴生金的回收,从镍铜硫化矿石中回收铂、钯等是近些年来尼尔森选矿机应用的又一大进展。

CVD型尼尔森选矿机主要用来回收较大产率(一般大于0.5%)的有价组分。当目的矿物和脉石密度差大于1.5~2时,CVD型能使它们有效地分离。可应用于黑(白)钨矿、锡石、钽铁矿、铬铁矿、钛铁矿、金红石、氧化铁矿物和含金、银的硫化物等较大密度矿物的富集,以及工业矿物除铁、粉煤的洗选等。

B 给矿粒度和回收粒级

尼尔森选矿机给矿粒度区间较宽,间断排矿型为0~6 mm,连续排矿型为0~1.7 mm。其回收粒级很宽,以金回收为例,+38 μm为易回收粒级,10~38 μm为可回收粒级,-10 μm为较难回收粒级。

48.4.3.4 生产应用

A 应用类型

间断排矿型尼尔森重选贵金属,按应用的物料性质、应用类型,可分为:

(1) 砂矿应用。一般为开路应用,在铭牌标注能力基础上减小给矿量。

(2) 一次应用。在原矿一段磨矿回路中的应用,通常是浮选厂、炭浆/炭浸厂及黄金"全重选"厂。在浮选、炭浆厂,通常处理循环负荷或球磨排矿的15%~40%矿量;"全重选"厂则要配合以磨矿/分级、脱水等作业,并尽量加强重选强度。

在浮选厂加装尼尔森重选,通常回收率提高2%~6%,炭浆厂通常提高1%~3%。

基于尼尔森技术的黄金"全重选"厂金总回收率70%~94%,有的选厂生产规模已达日处理矿石200~2600 t。

(3) 二次应用。从基础金属浮选精矿中重选金;从再磨回路(基础金属/金选厂)、黄金焙烧/生物氧化厂物料、扫选摇床尾矿、浮选尾矿中重选金。

从有色金属/贵金属(典型的是铜/金)选厂的浮选混合(或粗)精矿的再磨回路中重选回收金意义很大,国外已有多家日处理原矿万吨级的大型矿山成功实践。这项技术将成为铜/金等大型有色矿山伴生贵金属选矿工艺进步的发展趋势之一。

在黄金冶炼厂应用,目前已有5家生物氧化厂安装尼尔森选矿机从氧化渣中回收细粒单体金。包括常规细磨氰化厂、焙烧/生物氧化氰化厂。

(4) 堆浸应用。在黄金矿山,"堆浸"技术与"选厂"技术的联合工艺应用已取得很大的成功;而在堆浸厂中加入尼尔森选矿机重选对解决低品位矿石中的"粗粒金"问题是一个很好的选择,在国外已有成功的实践。"粗粒金"问题是堆浸厂中常见的问题。

B 应用实例

截至2009年底,中国应用的尼尔森选矿机已达约60台套。尼尔森中国客户有:中国黄金集团公司、紫金矿业集团股份有限公司、金川集团公司、山东招金集团有限公司、灵宝黄金股份有限公司、新疆有色集团公司、河南金渠黄金股份有限公司、内蒙古金陶股份有限公司等国内主力有色、黄金矿业公司及许多中小矿业公司。另有不少国内从事矿物工程研究的大学、研究院所拥有试验型尼尔森设备。

尼尔森选矿机在世界各类矿山中的应用举例如下:

(1) 单一黄金矿山。著名的Newmont公司和Barrick公司在澳大利亚的合资企业KCGM金矿是澳大利亚最大的金矿,选厂能力约40000 t/d,年产黄金80万盎司,采用"浮选+浮选尾矿炭浸"工艺。原认为矿石中金为难处理金,在经尼尔森重选试验研究之后,成功地在3个球磨回路中安装了5台XD48尼尔森选矿机。

位于俄罗斯伊尔库茨克地区的Zapadnoye金矿,规模2500 t/d,原矿金品位2.4~2.6 g/t,采用尼尔森"全重选"工艺,共使用4台XD48尼尔森选矿机,取得80%以上的金回收率。

在柬埔寨的某金矿,由于矿石中杂质组分的影响,用汞碾作业仅能取得50%~60%的金回收率,新设计选厂采用球磨磨矿的尼尔森"全重选"工艺,在处理2号脉矿石时,金回收率

提高到约85%,生产能力200 t/d。

位于挪威北部的GEXCO公司的Bindal Gruver黄金矿山采用间断排矿的尼尔森和连续排矿CVD尼尔森的"全重选"工艺。间断排矿的尼尔森回收单体金,CVD尼尔森回收单体的含金硫化物,金总回收率可达90%以上。

俄罗斯的Kedrovskoye金矿在2003年对原有的尼尔森"全重选"工艺进行改造,由单一间断排矿型尼尔森重选转变为由间断排矿尼尔森与连续排矿的CVD尼尔森联合使用,更加适应了矿石性质的变化。其中CVD尼尔森的粗选回收率达88%,产率6%~10%。选厂金的铸锭回收率82%。

马来西亚最大的金矿Penjom金矿年处理矿石500000 t,用1台XD48尼尔森处理全部球磨排矿。由于矿石含活性炭物质,尼尔森重选使选厂的金总回收率提高了10%。

特别值得一提的是,在国外的金矿,连续排矿的CVD尼尔森与间断排矿的尼尔森联合或单独应用已有较多案例,特别是在俄罗斯。

(2) 铜金或金铜矿山。Freeport公司在印尼的Grasberg铜金矿,日处理矿石240000 t,原矿金品位0.92 g/t,在选厂一段磨矿回路和再磨回路中分别装有标准和可变重力的XD48尼尔森。

BHP的Ok Tedi铜金矿日处理80000 t矿石,原矿金品位约0.6 g/t,在选厂再磨回路中安装2台可变重力XD30尼尔森,以加强金的回收,并产出超高品位的独立金精矿。

在北美的Kemess金铜矿,规模为52000 t/d,原矿金品位0.33~0.88 g/t,在粗精矿再磨回路中装有尼尔森选矿机。尼尔森选矿机精矿与最终浮选精矿混合销售。

中国的紫金矿业集团公司所属的珲春紫金矿业公司(曙光金铜矿)日处理原矿约15000 t,矿石金品位0.75 g/t,铜0.20%~0.25%,现安装4台XD40、1台XD30尼尔森选矿机,重选金回收率可达20%以上,精选后在选厂产出合质金。

(3) 镍铜铂族矿山。世界上最大的镍生产商俄罗斯Norilsk镍业公司大规模采用尼尔森选矿机,回收铂族金属,处理的物料有磨矿回路产品、在线尾矿和老尾矿,安装的XD48大型尼尔森达26台之多,重选铂族金属约4~5 t/a。

中国的金川集团在二选厂的一个1500 t/d系列中的磨矿回路中安装1台XD30尼尔森选矿机,工业试验取得了金和铂族元素约30%~40%的回收率,尼尔森一次粗选贵金属品位可达300~500 g/t。

(4) 黄金冶炼厂。Anglogold Ashanti公司在非洲加纳的生物氧化冶炼厂处理浮选金精矿,规模约900 t/d,在生物氧化之后,用1台CD30 SS尼尔森选矿机处理含酸氧化渣,氰化之前提前回收其中的单体金,取得良好的重选效果。研究表明,在该厂之中的所有物料流中,包括氰化尾渣,经过试验型尼尔森选矿机选别,都可以发现单体金。

加纳Bogoso/Prestea金矿是目前最新采用BIOX生物氧化工艺的,处理硫化金精矿34 t/h,氧化渣三次逆流洗涤后用XD30 SS尼尔森选矿机重选,然后进入常规CIL炭浸回路。

另外,尼尔森重选还在南非的Fairview、澳大利亚的Beaconfield、巴西的Sao Bento 3个黄金生物氧化厂得以采用。

(5) 锡矿。在俄罗斯的Churpunnya锡矿,用连续排矿CVD尼尔森从以摇床为主要选别设备的选厂尾矿中回收锡。尾矿中42%为单体锡,细粒锡石的粒度为-25 μm。生产中CVD精矿的锡回收率为36.7%,产率6.1%,单体锡回收率87.3%。

(6) 钨矿。Beralt 公司在葡萄牙的钨矿(黑钨矿)安装 1 台 KC - CVD20 连续排矿型 CVD 型尼尔森选矿机,从摇床尾矿中回收钨,尾矿 WO_3 品位从 0.25% 降为 0.17%。

加拿大北美钨业公司(NA Tungsten)所属的 Cantung 钨矿(白钨矿)是世界最大的钨提供商,规模 1200 t/d,用一系列摇床回收粗粒级钨矿物,摇床尾矿再用浮选选别摇床丢失的细粒级白钨。加装 1 台 KC - CVD32 - 2 连续排矿型尼尔森选矿机扫选浮选尾矿,尼尔森精矿用摇床精选,WO_3 回收率提高了 1.5%。

(7) 铬矿。南非的 Eastern Chrome 铬矿安装了 1 台 KC - CVD32 连续排矿型 CVD 尼尔森选矿机,从螺旋溜槽尾矿中回收铬,由给矿品位 Cr_2O_3 34% 左右提高到冶炼厂给料品位 Cr_2O_3 44% 左右。

48.4.3.5 设备类型与型号

尼尔森选矿机设备类型分为间断排矿型和连续可变排矿型,共有二十几个型号的产品,包括从试验室小试设备、半工业设备到工业设备,能满足各种生产规模的能力要求。

常用的工业设备型号见表 48-60。

表 48-60 常见尼尔森选矿机工业设备型号

排矿类型	型 号	处理能力/t·h^{-1}	用水量/m^3·h^{-1}	给料粒度/mm①	功率/kW
间断型	KC - CD10	0.9 ~ 8	3.4 ~ 4.5	<6	1.1
	KC - CD12	6.0 ~ 20	4.1 ~ 5.7	<6	1.5
	KC - CD20	10 ~ 50	8.0 ~ 14	<6	5.5
	KC - CD30	50 ~ 100	17 ~ 25	<6	11
	KC - XD20	15 ~ 80	8.0 ~ 14	<6	5.5
	KC - XD30	75 ~ 150	17 ~ 25	<6	11.0 ~ 19.0
	KC - XD40	125 ~ 250	27 ~ 45	<6	30 ~ 55
	KC - XD48	200 ~ 400	41 ~ 61	<6	30 ~ 75
	KC - XD70	300 ~ 1000	68 ~ 125	<6	150 ~ 375
连续型	KC - CVD20	10 ~ 35	4.5 ~ 9.1	<3.2	11
	KC - CVD32	30 ~ 70	16 ~ 36	<3.2	30
	KC - CVD42	40 ~ 100	14 ~ 36	<3.2	30
	KC - CVD64	100 ~ 300	34 ~ 75	<3.2	150

① 表中给料粒度为最大值,推荐粒度为 -0.7 mm。

48.5 CJ 除尘器

48.5.1 简述

金属矿山选矿厂的碎矿作业,是一个大量产生粉尘的地方,长期在扬尘岗位上工作的人,肺部会逐渐积存不能排出的细粉尘,久而久之,就会患上非常严重的职业病——矽肺病。随着社会的进步和科技的发展,选矿厂的防除尘问题越来越引起国家和企业的重视。而除尘设备在选矿厂的使用也越来越得到重视。

目前,选矿厂普遍使用的除尘器可分为湿式除尘器和干式除尘器,湿式除尘器品种较

多,主要有:旋风水膜除尘器、自激式除尘器、低压文丘里除尘器、CJ 除尘器等;干式除尘器主要指布袋除尘器。

选矿厂由于生产工艺特点所致,大多采用湿式除尘器,布袋除尘器的应用极少。

48.5.2 CJ 除尘器简介

48.5.2.1 设备结构组成及工作原理

A 设备结构组成

CJ 除尘器是北京荣耀科技有限责任公司的技术人员结合多年工作实践,自行研制的新一代湿式除尘设备,实践证明它非常适合各种选矿厂破碎作业除尘。

CJ 除尘器由一部湿式洗涤风机和上筒体、下筒体 3 部分组成,如图 48-57 所示。

B 工作原理

含尘气体沿切线方向进入下筒体,离心作用使得气、尘初步分离;接着,含尘气体和经过充分雾化的水一起进入风机,在高速旋转的风机叶轮强烈搅动下,粉尘颗粒与水雾剧烈碰撞、聚合,含尘气体被充分洗涤。捕捉了粉尘的泥浆及气体从湿式风机排出后,沿切线方向进入上筒体,利用离心力及重力的作用实现气水分离。经脱水后的洁净气体从上筒体上方排出,含尘污水经下筒体从底部的排污口排出。

C 特点

湿式风机采用了径向直叶片,可以最大限度地减少传统风机叶片背风部可能产生的积尘现象,因此风机允许水及潮湿粉尘的进入。湿式风机既提供除尘系统所需的动力,同时实现对气和水的充分混合。除尘器通过下筒体、洗涤风机和上筒体对含尘气体进行多级作用,除尘效率高。

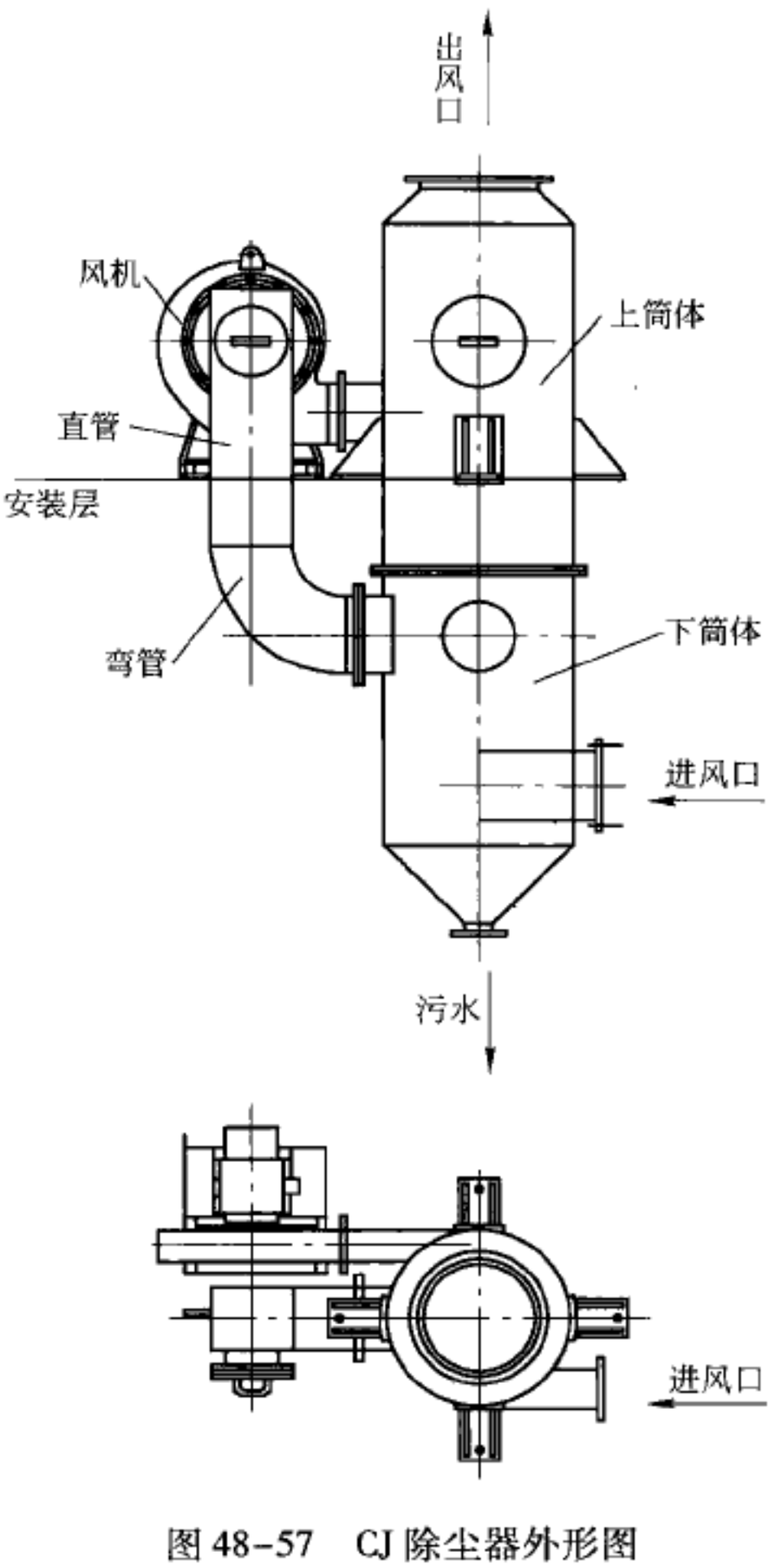


图 48-57 CJ 除尘器外形图

48.5.2.2 设备性能参数

CJ 除尘器规格性能参数见表 48-61。

表 48-61 CJ 除尘器规格性能参数

型 号	风量/$m^3 \cdot h^{-1}$	机外余压/Pa	用水量/$t \cdot h^{-1}$	电机功率/kW
CJ09	5000 ~ 8000	1350 ~ 1188	0.6 ~ 1.1	15
CJ12	9000 ~ 13000	1350 ~ 1000	1.2 ~ 1.9	22
CJ16	14000 ~ 20000	1430 ~ 1188	2.0 ~ 2.7	37

续表 48-61

型 号	风量/$m^3 \cdot h^{-1}$	机外余压/Pa	用水量/$t \cdot h^{-1}$	电机功率/kW
CJ18	21000 ~ 28000	1445 ~ 1188	2.8 ~ 4.0	55
CJ22	29000 ~ 35000	1470 ~ 1445	4.0 ~ 4.7	75
CJ24	38000 ~ 45000	1188 ~ 1000	5.4 ~ 6.0	90
CJ27	50000 ~ 65000	1250 ~ 950	7.0 ~ 9.1	110
CJ32	70000 ~ 75000	1370 ~ 1180	9.8 ~ 10.5	160
CJ27 ×2	100000 ~ 130000	1200 ~ 1000	14.0 ~ 18.2	220
CJ32 ×2	140000 ~ 150000	1370 ~ 1180	19.6 ~ 21.0	315
CJ35 ×2	160000 ~ 200000	2500 ~ 2100	22.4 ~ 28.0	355
CJ40 ×2	240000 ~ 293000	2500 ~ 2100	33.6 ~ 41.0	500

48.5.2.3 几种湿式除尘器的比较

比较当前使用的几种湿式除尘器，CJ 除尘器有着明显的优势，具体比较见表 48-62。

表 48-62 湿式除尘器比较

除尘器名称	特 点
旋风水膜除尘器	(1) 是旋风除尘器的改进型，除尘效率低，现已被基本淘汰； (2) 大规格的设备不成熟，不适用于大型矿山； (3) 管道易堵塞，运行的可靠性较差
自激式除尘器	(1) 除尘效率不满足现行国标要求； (2) 大规格的设备不成熟，不适用于大型矿山； (3) 对管理水平要求高； (4) 设备易堵塞，运行的可靠性较差
低压文丘里除尘器	(1) 是除尘效率较高的湿式除尘器，用户较多； (2) 设备的用水量较大； (3) 大规格的设备不成熟，不适用于大型矿山； (4) 对管理水平要求高
CJ 除尘器	(1) 技术先进，除尘效率高； (2) 规格多，大、中、小型矿山都有成功应用； (3) 设备结构新颖，管理简单，运转率高

48.5.2.4 CJ 除尘器在选矿厂的使用优势

CJ 除尘器在矿山除尘系统中应用，其优势集中体现在以下几个方面：

(1) 除尘效率高。CJ 除尘器有独特的湿式风机，在叶轮的高速旋转下，可产生巨大的离心力，叶片的强力扰动使细微粉尘和雾化水能充分混合，达到极佳的除尘效果。在铜、铅锌、金、铁等金属选矿厂使用实践表明，除尘机组出口含尘浓度为 70 mg/m^3，远低于国家标准的要求，除尘效率之高是其他湿式除尘器难以企及的。

(2) 运行成本低。1) 得力于其先进的技术理念，CJ 除尘器配套的电动机功率是所有湿式除尘器中较低的；2) 设备结构新颖、合理，维护工作量很小，它很少发生其他类型湿式除尘器常见的堵塞问题，也没有其配套风机因带水运行导致的不稳定问题；3) 易损件少，且更换周期长，主要的易损件是风机叶轮，众多的实践证明，其寿命在 2 年以上。

(3) 占用空间小。CJ 除尘器的湿式风机提供了系统的动力，不需再配用引风机，占用空间更小。

(4) 对水质、水压要求低。CJ 除尘器采用了美国进口的专用雾化喷嘴,雾化效果好,对水质的要求低;耗水量少;水压大于 0.2 MPa 即可满足要求。

综上所述,CJ 除尘器具有技术先进、性能可靠、高效节能、操作简便、维护简单等优点,是选矿厂破碎系统理想的除尘设备。

48.5.3 应用实例

CJ 除尘器目前已广泛应用于铁、金、铅锌、铜等金属选矿厂,均取得良好效果。

采用 CJ 除尘器的铁矿有:山东莱芜钢铁集团鲁南矿业张家山选矿厂,重庆钢铁集团西昌太和铁矿厂,内蒙古兴业集团东乌旗铁矿选厂,山东淄博华联矿业有限公司三选厂、四选厂。

太和铁矿应用实例:重庆钢铁集团公司太和铁矿选矿厂,铁粉尘浓度很高,现场环境恶劣,对工人身体伤害很大;虽然进行了降尘处理,但效果不甚明显;后在其技术改造中试用 CJ 除尘器(见表 48-63)进行除尘,现场粉尘浓度降至 7 mg/m^3,出口粉尘浓度 60 mg/m^3,远低于国家标准。因此,太和铁矿选矿厂陆续在粗碎、中细碎、筛分厂房和粉矿仓设置 CJ 机械除尘系统,其除尘效率高,运行稳定,设备维护简单,得到太和铁矿工人的一致好评。

表 48-63 太和铁矿除尘设备

型 号	装机容量/kW	数量/台
CJ1217	30	3
CJ1226	55	2

采用 CJ 除尘器的金及有色金属矿(铜、铅锌、镍、钨、钼等)有:金川有色金属公司三选厂、14000 t/d 选厂,河北丰宁鑫源矿业公司二选厂、三选厂,内蒙古拜仁矿业公司克什克腾旗多金属矿选厂,巴基斯坦山达克铜金矿选厂,吉林省吉辉矿业公司钼选厂。

金源矿业公司应用实例:河南金源黄金矿业有限责任公司(金源矿业公司)于 2009 年 3 月选用 CJ 系列除尘器对金城堆钼矿进行除尘(见表 48-64),除尘效果高达 99.1% 以上,效果明显,粉尘出口浓度远远低于国家标准,系统运行稳定,设备操作简单、维护方便,得到了用户的肯定。

表 48-64 金源矿业公司除尘设备

型 号	装机容量/kW	数量/台
CJ18	55	4
CJ27	110	1

CJ 除尘器作为新一代矿山除尘设备,效果经过了多家企业的检验,并得到肯定。实践证明,CJ 除尘器结构简单,操作维护方便,技术优势明显,在矿山除尘上的应用将会越来越广。

49

贵金属矿山生产过程自动化

49.1 前言

最近十多年来，由于检测仪表和分析仪表性能不断完善，计算机控制技术的提高及网络技术的普遍应用，工业生产过程自动化水平大幅度提高。贵金属矿山也不例外，世界上有许多矿山实现了全矿生产管理和控制一体化，从而取得了明显的经济效益。

49.2 控制系统和检测仪表

49.2.1 控制系统

选用分布式计算机控制系统(DCS)，对生产过程进行控制和管理。这种控制系统可靠性高、功能强、故障率低，已在许多矿山得到使用，效果相当好。

有的矿山还选用了现场总线(FB)的分布式计算机控制系统，实现了管理和控制一体化，使矿山的生产经营和管理与市场完全接轨。

49.2.2 检测仪表

选用智能化仪表和带微机处理功能的仪表。所谓智能化就是具有自整定、自适应、很强通信能力，能适应恶劣工业过程环境能力的仪表。

压力和流量的检测选用智能化压力变送器和智能化流量传感器；矿石输送量和矿浆浓度监测选用带微处理机功能的电子皮带秤和浓度计；矿浆金属品位分析已有技术相当成熟的 X 荧光分析仪；矿仓料位监测用智能超声波料位计和雷达料位计。

49.3 破碎过程自动化

破碎过程一般分为粗碎、中碎、细碎和筛分几个部分。破碎过程自动化采用集中控制方式。

首先对整个破碎过程所有生产设备实行联锁控制，破碎过程正常启停和故障启停均处在联锁控制下，并且对所有破碎机、振动筛、皮带输送机、给矿机和排矿机、收尘器等设备运转情况进行监视。

在实现联锁控制后，对破碎过程的重要工艺参数进行过程控制。

(1) 破碎系统矿仓料位控制。对所有破碎过程重要的矿仓料位进行连续检测，并带上下限料位报警。根据矿仓料位情况，控制矿仓顶部电动卸料小车的卸料速度和矿仓底部给料机的排料速度，保持矿仓料位稳定。

（2）破碎机的功率控制和排矿口控制。

1）功率控制。破碎机在运行时，根据破碎机运行功率控制给矿的变频给料机和破碎机的给料仓料位，使破碎机在高效状态下安全可靠地运行。

2）排矿口控制。对破碎机设定最高允许压力，当发生一个短时间过载时，破碎机能自动将排矿口调大，而当过载消失后，排矿口能自动复位。

另外，对破碎机的润滑油油温和破碎机运行时间必须进行检测和记录。

（3）运输矿量的检测和皮带运输机的保护。对破碎过程中主要皮带输送机上输送矿量进行计量和记录。由此可以清楚粗碎、中碎和细碎的矿石处理量，算出破碎效率。在皮带输送机上还必须装上防跑偏、防打滑和防皮带撕裂等保护装置。

将上面所有联锁控制和生产过程控制数据和信息全部输送到破碎控制室，再由破碎控制室送到全矿中央控制室进行集中生产管理和调度。

49.4 磨矿过程自动化

磨矿生产过程在矿山生产过程中占有重要地位，磨矿过程自动化具有非常明显的经济效果。

49.4.1 球磨机给矿量控制

球磨机给矿量控制回路是一个串级比例调节系统。由矿浆粒度仪在线检测磨矿过程最终矿浆粒度，用这个粒度值来控制球磨机的给矿皮带上的矿石量，同时使球磨机给矿端加水流量和给矿量自动保持一定比例。

由于进入球磨机的矿石颗粒大小不一定很均匀，再加上矿石硬度和球磨机磨矿效率等因素都在不断地变化，这些变化只有通过磨矿过程最终矿浆粒度分布来反映，滞后时间就很长，所以系统投运时，必须尽可能减少滞后。

49.4.2 分级机浓度控制

磨矿过程的分级机溢流浓度是浮选过程的给矿浓度，这是浮选过程需要加以维持的最重要变量，它直接影响到浮选回收率。

首先对分级机进口矿浆流量和浓度进行检测，得到流量和浓度后，计算得到矿浆中干矿量。根据浓度和干矿量，控制加入砂泵池的水量，改变经过砂泵打入分级机的矿浆中的水量，使浓度维持在分级机分级效率较佳的工作状况，这样即可稳定分级机溢流浓度。

49.4.3 砂泵池液位和分级机进口压力选择性控制

砂泵池液位需要稳定，这样才能保证砂泵正常运行；分级机进口压力也需要稳定，这是分级机正常运行的需要。这两个被控参数，都是通过控制砂泵的转速来实现的，因此这是两个相关的参数。

采用选择性控制对这两个参数进行控制，具体做法即将分级机进口压力作为主参数，将砂泵池液位作为副参数。

在正常情况下，砂泵池液位比较稳定，由分级机进口压力控制砂泵转速；当砂泵池液位超出正常范围时，控制系统自动将控制参数由分级机进口压力切换为砂泵池液

位，由砂泵池液位控制砂泵转速；当液位恢复正常后，又自动切换为分级机进口压力控制砂泵转速。

49.5　浮选过程自动化

浮选过程一般分为粗选、精选、扫选等几个单元，而每个单元由几个台阶的浮选槽组成。

49.5.1　矿浆金属回收率控制

以粗选单元为例（见图 49-1）。一般进入粗选单元的矿浆，先经过一个矿浆搅拌槽，然后进入由浮选槽组成几个台阶的操作过程。在矿浆搅拌槽上设有矿浆酸碱值控制，因为每个单元对矿浆的 pH 值有一定操作范围。在浮选槽上设有液位控制和吹气量控制。

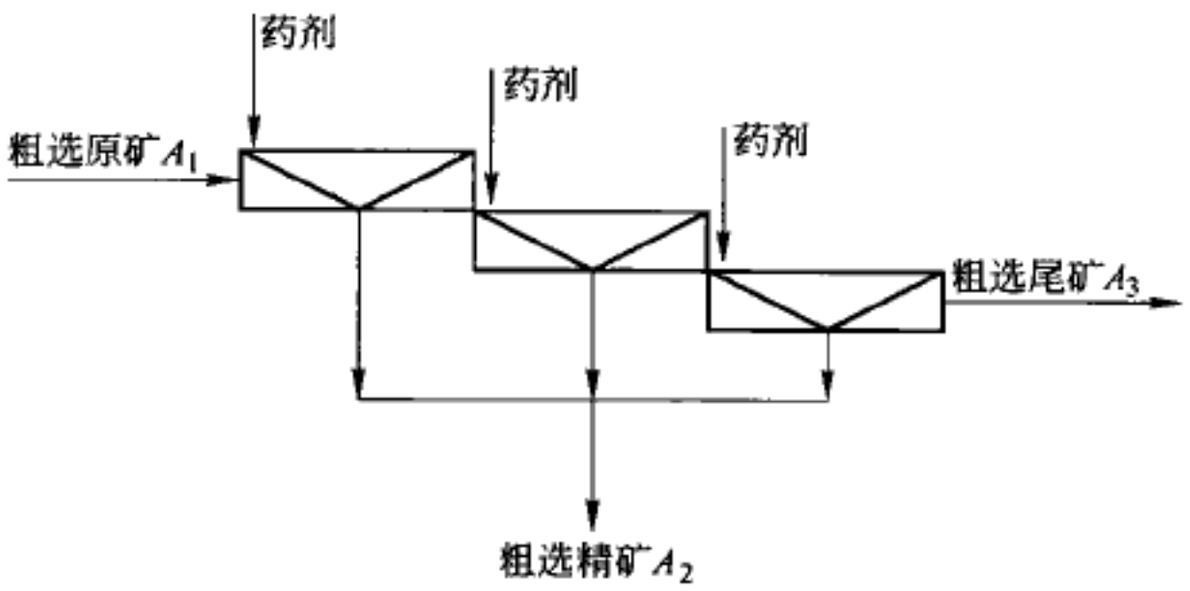


图 49-1　粗选工艺示意图

选用 X 荧光分析仪对矿浆金属品位进行在线分析，得到粗选原矿矿浆金属品位（A_1）、粗选精矿矿浆金属品位（A_2）、粗选尾矿矿浆金属品位（A_3），然后采用下式计算金属回收率（E）及回收率的变化率（ΔE）：

$$E = \frac{A_2(A_1 - A_3)}{A_1(A_2 - A_3)} \times 100\% \tag{49-1}$$

$$\Delta E = \frac{\partial E}{\partial A_1}\Delta A_1 + \frac{\partial E}{\partial A_2}\Delta A_2 + \frac{\partial E}{\partial A_3}\Delta A_3 \tag{49-2}$$

将这些金属品位数据、回收率和回收率变化率、浮选槽液位、吹气量等参数，全部输入计算机控制系统，不断改变粗选浮选槽上药剂添加量，修正浮选槽上液位给定值和吹气量给定值，使回收率保持在较佳的范围。

49.5.2　矿浆金属品位控制

实际上在生产中矿浆金属回收率和精矿矿浆金属品位存在着相互制约的关系。如果过度强调提高精矿金属品位，就有可能使金属回收率有所下降，这需要有一个最佳的相对平衡状态。具体措施就是使药剂添加量控制为最佳值。一般贵金属矿山利润、金属回收率、精矿品位和药剂量的关系如图 49-2 所示。

这说明矿浆金属品位控制，实质上是用精矿金属品位控制药剂量，必须保证矿山利润、回收率下降幅度均在一个合适的范围，这需要在控制系统投运时不断修正，不断调整，最后达到最佳药剂添加量。

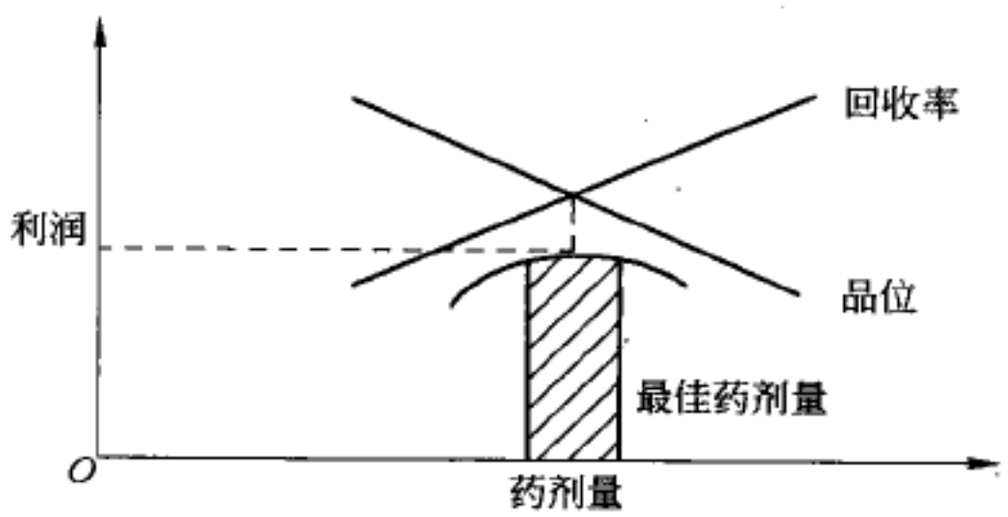


图 49-2 一般贵金属矿山利润、回收率、粗矿品位和用药量关系

49.6 现代化控制技术在矿山中的应用

实现矿山生产过程自动化，可分为三个阶段。第一阶段实现生产过程检测仪表化；第二阶段实现生产过程稳定自动化；第三阶段实现整个生产过程优化自动化。

要实现第三个阶段就必须采用现代控制技术。现代控制技术有自适应控制、智能控制、模糊控制、鲁棒技术和专家系统等多种手段。

在磨矿过程中，通过调整磨矿浓度及给矿量，结合磨机功率的动态曲线，采用步进式搜索自寻优化控制算法，实现磨机处理量最大化是可行的。在澳大利亚有的矿山已经实现了这种控制。

在浮选过程中，为提高金属回收率，主要控制变量有药剂添加量、充气量、浮选槽液位、矿浆 pH 值等。采用预测控制、基于数学模型的非线性控制、自适应和模糊控制，达到金属回收率最高、药剂消耗量最低的目标也是可行的。

总之，随着现代化控制技术的发展，必将使其在矿山生产过程中得到越来越广泛的应用，使矿山生产取得更大的效益。

参 考 文 献

[1] 《采矿设计手册》编委会. 采矿设计手册(矿山机械卷)[M]. 北京：中国建筑工业出版社，1998.

[2] 《采矿手册》编委会. 采矿手册(第 5 卷)[M]. 北京：冶金工业出版社，1991.

[3] 王朝晖. 矿井提升系统新技术及装备[M]. 北京：煤炭工业出版社，1999.

[4] 《矿井提升机故障处理和技术改造》编委会. 矿井提升机故障处理和技术改造[M]. 北京：机械工业出版社，2005.

[5] 王运敏. 中国采矿设备手册[M]. 北京：科学出版社，2007.

[6] 王荣祥，任效乾. 矿山工程设备技术[M]. 北京：冶金工业出版社，2007.

[7] 《选矿手册》编委会. 选矿手册：第二卷第一分册，第三卷第三分册[M]. 北京：冶金工业出版社，1993.

[8] 王宏勋. 破碎机械设备回顾与展望[C]//第四届全国选矿设备学术会议论文集. 北京：中国矿业杂志社，2002：208～214.

[9] 王宏勋. 破碎筛分理论、工艺及设备进展[C]//2003 年全国破碎、磨矿及选别设备研讨与技术交流会论文集. 马鞍山：金属矿山杂志社，2003：17～25.

[10] 母福生. 破碎粉磨技术进展[C]//2003 年全国破碎、磨矿及选别设备研讨与技术交流会论文集. 马鞍山：金属矿山杂志社，2003：12～16.

[11] 饶绮麟. 破碎设备的研究及发展前景[C]//2003 年全国破碎、磨矿及选别设备研讨与技术交流会

论文集．马鞍山：金属矿山杂志社，2003：5～11.
[12] 李本仁．层压破碎和 AF 圆锥破碎机[C]//2003 年全国破碎、磨矿及选别设备研讨与技术交流会论文集．马鞍山：金属矿山杂志社，2003：136～138.
[13] 王宏勋，吴建明，袁海生．粉碎工程及其加工设备的进展[C]//2005 年全国选矿高效节能技术及设备学术研讨会与成果推广交流会论文集．马鞍山：金属矿山杂志社，2005：38～50.
[14] 邓大江，王建．高效低耗 Hydrocone 圆锥破碎机的原理及应用[C]//2005 年全国选矿高效节能技术及设备学术研讨会与成果推广交流会论文集．马鞍山：金属矿山杂志社，2005：51～53.
[15] 杨菊，饶绮麟．新型外动颚匀摆颚式破碎机生产应用实践[C]//2005 年全国选矿高效节能技术及设备学术研讨会与成果推广交流会论文集．马鞍山：金属矿山杂志社，2005：257～259.
[16] 徐毅茹．柱磨机在多碎少磨新工艺中的应用[C]//2005 年全国选矿高效节能技术及设备学术研讨会与成果推广交流会论文集．马鞍山：金属矿山杂志社，2005：260～262.
[17] 王枫．立轴式冲击破碎机的发展[J]．中国粉体技术，2006(1)：20～21.
[18] 王宏勋．MMD 型高效破碎机在矿业中的应用[J]．金属矿山，1998(1)：33～36.
[19] 王宏勋．为什么要发展轮齿式破碎机[J]．矿山机械，2001(1)：37～40.
[20] 王宏勋．KX 系列双腔层压破碎机及其在粉碎工程中的应用[J]．中国粉体技术，2007(专辑)：93～98.
[21] 唐敬麟．破碎与筛分机械设计选用手册[M]．北京：化学工业出版社，2001.
[22] 夏晓鸥，罗秀建，唐威．惯性圆锥破碎机研究及应用[C]//2004 年全国选矿技术及其发展方向学术研讨与交流会论文集．马鞍山：金属矿山杂志社，2004：242～247.
[23] 郝志刚．柱磨机在金属矿山的应用[C]//2004 年全国选矿技术及其发展方向学术研讨与交流会论文集．马鞍山：金属矿山杂志社，2004：250～254.
[24] 《中国冶金百科全书》编辑委员会．中国冶金百科全书：选矿[M]．北京：冶金工业出版社，2000.
[25] 王峰．筛分机械的发展与展望[J]．矿山机械，2004(1)：37～39.
[26] 李景石．产品选用手册[G]．鞍山矿山机械股份有限公司，1995.
[27] 王显军．一种新型高水力旋流器在工业实践中的应用[C]//2005 年全国选矿高效节能技术及设备学术研讨会与成果推广交流会论文集．马鞍山：金属矿山杂志社，2005：356～360.
[28] 北京矿冶研究总院．浮选机、磁选机产品样本及产品说明书[M]．北京：北京矿冶研究总院，2009.
[29] 王宏勋．选矿工艺设备及选型手册[M]．北京：冶金工业出版社，1984.
[30] 王宏勋．选矿厂工艺设备[M]．北京：北京学苑出版社，2009.
[31] 《中国选矿设备手册》编委会．中国选矿设备手册[M]．北京：北京科学技术出版社，2006.

第9篇　贵金属二次资源的回收与利用

贵金属生产技术实用手册

第1篇　总论
第2篇　贵金属矿床
第3篇　贵金属采矿
第4篇　贵金属选矿
第5篇　金银冶金
第6篇　铂族金属冶金
第7篇　尾矿设施
第8篇　矿井提升及选矿机电设备
● 第9篇　贵金属二次资源的回收与利用
第10篇　贵金属取样与测试
第11篇　黄金工业环境保护
第12篇　贵金属技术经济及案例
第13篇　贵金属化工产品深加工
第14篇　贵金属材料的应用与发展
附　录

50

概　　述

中国是世界上最早生产和使用金、银的文明古国之一，长期以来一直是生产和使用大国。但是，在近代，金、银工业一度发展迟缓，技术落后、生产规模缩减，铂族金属工业则长期属于空白。新中国建立后，逐步恢复金、银生产，并开始建设铂族金属生产基地。改革开放后，贵金属工业发展加速，21 世纪初，产量已进入世界前列：2005 年矿产金 224.1 t，占世界 8.9%，居第 4 位；据黄金矿业服务有限公司（GFMS）《黄金年鉴 2007》报道，2007 年中国黄金产量 276 t，首次超过南非居世界第一。2004 年银产量 5637 t，居世界第 4 位，净出口 2901 t；2006 年银产量达 7196 t（包括再生银），居世界第 3 位。新兴的铂族金属工业初步建立，2001 年矿产铂族金属突破 1000 kg，进入次要生产国行列。

随着工业的蓬勃发展和对贵金属消费的迅猛增加，中国现已成为贵金属消费大国，特别是首饰用金、铂的需求量都已进入世界前 3 位。2005 年黄金制造业消费量 257 t，其中饰品 198.0 t（占 77%），仅次于印度和意大利；铂金饰品 2001 年用量 40.43 t，居世界第一，以后 2005 年下降为 27.22 t，仍占世界饰品用量的 44.64%；白银消费量（含再生银）2005 年达 2600 t（其中饰品用量约 500 t），居世界第 4 位。中国对贵金属再生回收的重视也日益提高，改革开放以来，进一步促进了贵金属回收业的发展。国内第一部《金、银和铂族金属再生回收》专著于 2005 年公开出版。由于从废料或矿物原料所得粗金属的精炼提纯工艺基本相同，并已在金、银、铂族金属冶金中论述，本篇不再赘述。

50.1　定义及特性

“再生”是指对某种废品进行处理、恢复其原有性能，使之成为新产品的过程。其处理、加工的对象称为“再生资源”。“二次资源”是泛指包括“再生资源”在内的、除自然界原生资源以外的各种可供利用的资源，包括生产、制造过程中产生的废料，已丧失使用性能及需要回收的含有贵金属的所有物料。

贵金属二次资源的主要特点为：

（1）品种繁多、规格庞杂。贵金属使用面广，因而废料的种类、形状、性质、品位各异。既有各种型材（管、棒、丝、片、箔）、异型材，又有颗粒、粉末以及各种制成品（如废弃的货币、器皿、工艺品、各种工业用元器件等）；既有较纯的贵金属及贵金属含量较高的合金，又有多种化合物、配合物，各种贵金属含量较低的合金及复合材料，以及贵金属的镀、涂层和表面活性物质，各种废液、废渣等。品位从 0.0x%（甚至 0.00x%）~100%。

（2）流通多路、来源多样。主要来源有：1）生产或制造过程中产生的废料，包括加工过程中产生的废料、边角料及次生、派生的各种含贵金属物料。多数由附设的再生回收

系统处理，亦有的出售或委托回收。2）产品经使用后，性能变差或外形损坏，需重新加工者。大部分由材料生产厂或有关冶炼、回收厂处理，多采用委托回收、以旧换新、旧品折价、废品收购等方式。3）分散在众多消费者中，已丧失使用价值的贵金属首饰、器皿、用具及家用电器和各种电子产品及耐用消费品上所含的贵金属零件、材料等。主要通过废品收购，或商家对购买者实行旧品折抵价款等方式收集，交由回收企业处理，大多数将再供应市场。

（3）多持原状、价值犹存。贵金属具有稳定的物理、化学性质。虽然某种使用性能丧失，仍保持原来的形态，且因价值较高，消费者一般乐于保存而易于搜集。但是，对过于分散、单件质量小、价值有限，且鉴定、估价较难的废料，在广泛收集上仍受到不少限制。

50.2 贵金属二次资源回收价值及在国际大循环中的地位

贵金属二次资源的利用价值越来越大，主要是因为：

（1）贵金属资源匮乏，特别是金、银的工业储量相对较少。虽不断有新资源发现，但矿产是不可再生资源，总会有濒临枯竭的时候。

（2）二次资源中的贵金属含量大大高于原矿中的含量。原矿中金、铂族金属含量一般仅约 x g/t，甚至更低；而二次资源中，一般都在0.01%～0.1%以上，即至少要高出几十到几百倍。多数情况下，从二次资源中回收比从原矿中提取成本要低得多，经济上有利。

（3）人类已生产并聚集了大量的贵金属。据不完全统计，截至2004年，人类已从矿石中生产铂族金属约1万吨（1930年前仅约32 t），金约16万吨（1900年以前，约2.92万吨），银约118万吨，其中大部分是20世纪生产的；除小部分作为珍贵文物或埋藏于地下（主要是金、银陪葬品）外，大多数已进入工业和人们的生活领域或作为国家及私人的储备。随着其绝对量的不断增加，需要更新、再生回收处理的数量必将越来越大，特别是金、银，产出的数量已经远远超过矿产资源保有储量。从表50-1所列数据可进一步说明。

表50-1 贵金属二次资源重要性对比说明

项　　目	金	银	铂	铂族金属
世界已知储量/t	42000	270000		71000
已知储量基础/t	90000	570000		80000
世界年矿产量/t	2469.8	19732	202	约450
制造业年消费量/t	3163.2	27720	203	约430
二次供给量/t	847.7	5200		
世界累计已生产总量/万吨	160000	1180000		10000

注：1. 世界储量及储量基础、世界年矿产量、制造业消费量及二次供给量皆为2004年数据。
2. 金、银消费量与矿产量的差额由再生回收、库存调节及政府出售补足。
3. 铂族金属消费量是指总需求量，多数年份消费量大体与供应量相当，并在一定范围内波动。2004年因供给量和汽车排气净化催化剂用量变化，使钯的库存增加44.5 t。
4. 世界累计已生产总量系根据多种文献提供的矿产量数据（到2004年）推算而得。

在金、银的资源储量和矿产量排名中，中国虽然都居于世界前列，占有重要地位，但金仍不能满足需要。根据2004年数据，中国在世界贵金属储量、矿产量中的排名及与世界人均占有量的对比数据（见表50-2）可知，中国都低于世界人均拥有量，特别是铂族金属更是属于稀缺矿种。

表 50-2　中国在世界贵金属资源储量、矿产量中的排名及人均占有量对比

金　属	储量排名	储量占世界比例/%	储量占世界人均比例	矿产量排名	矿产量占世界比例/%	矿产量占世界人均比例
金	7~8	2.86	1/5	4	8.6	39/100
银	5	9.6	1/2	4	10.1	46/100
铂族金属	6	0.44	1/50	6	0.25	1.1/100

二次资源的再生回收对中国贵金属的供应十分重要,不仅可以弥补矿产资源不足和保证不可再生资源不被过度消耗,也是建设节约型社会的必要之举,应继续加强。当前,应特别注意积极建立回收的正常渠道,使之能够源源提供、持续发展;进一步提高回收率、减少环境污染,在技术、经济方面都再上一个新台阶。

50.2.1　金

金的工业应用仍主要是饰品(所占比例虽从 1997 年的 79%,降至 2005 年的 61%,但年需求量仍高达 2711.1 t),所以再生金主要来自旧首饰回收。2005 年,世界经加工的再生金 860.9 t,主要由印度、沙特阿拉伯和也门、埃及、土耳其、印度尼西亚、美国、意大利、中国等供应。2005 年全球范围内地面黄金存量转移情况见图 50-1。

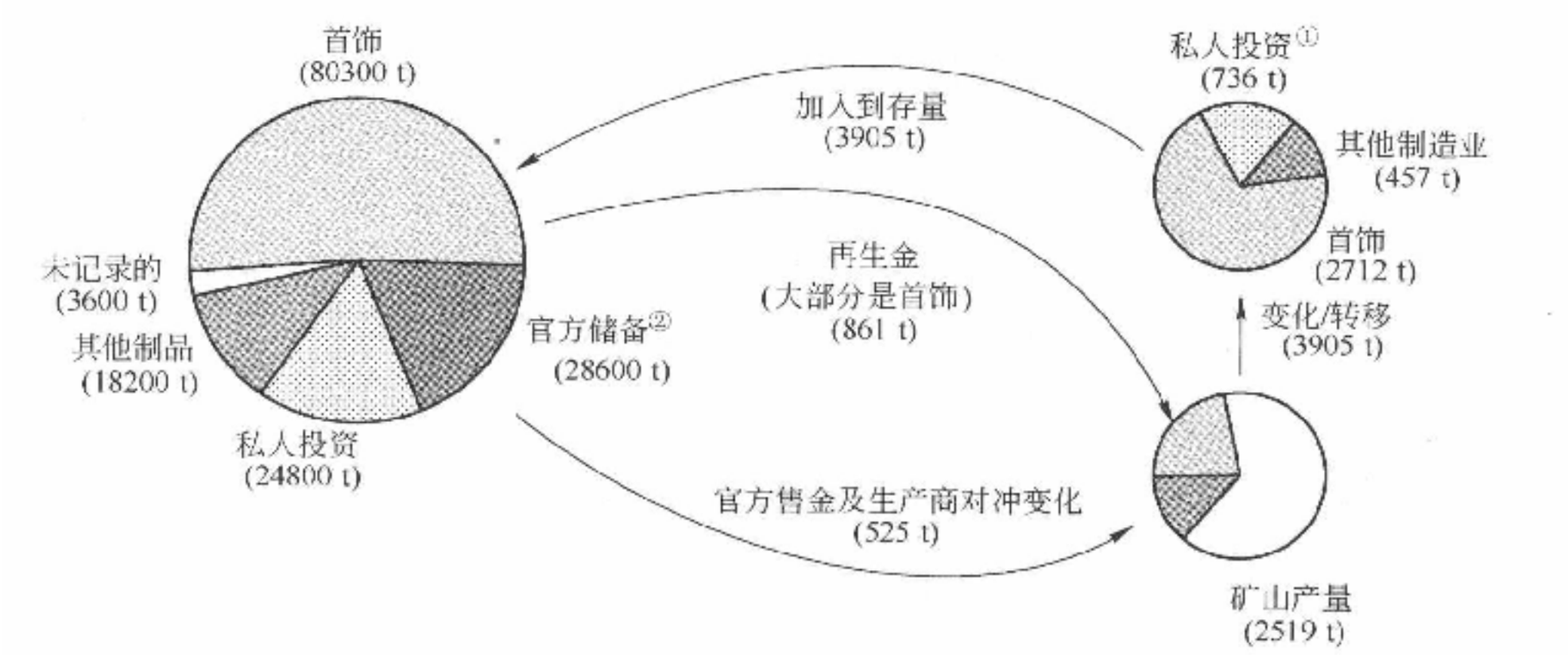


图 50-1　2005 年全球范围内地面黄金存量的转移情况

① 包括金条囤积,推断净投资和金币;② 不包括借出借入黄金,因为四舍五入的关系,总量可能不等于分量之和(地面存金 2005 年底为 155500 t)

中国黄金消费饰品约占 80%,1997 年达消费高潮(339 t)后下降为 224.1 t(2004 年),仅次于印度和美国(分别为 558.5 t、352.0 t)。再生金产量则从 17 t(1996 年)增至 41.7 t(2005 年)。

50.2.2　银

2004 年,银在电子电气方面的用量为 5177 t,焊接合金和焊料用银 1197 t,摄影业用银 5630 t,首饰和银器用银 7698 t,消费主要仍集中在发达国家。再生银是世界银需求量的重要供给源,从 1995 年 5067 t 增至 2002 年 5819 t(2004 年略降为 5633 t),约占当年矿产银的 30%;主要由发达国家供应(占再生银的 80% 以上),其中美国约占 1/3,日本、德国和英国是另外 3 个废旧银料的回收中心,独联体国家、沙特阿拉伯和也门以及印度等国也都在 200 t 以上。

中国再生银生产,在1960—1962年,为了还债和解决国内急需,国家组织将“银元”及废、杂银,集中送到有色冶炼厂加工为99.92%电解银,3年内(主要是1960—1961年)共生产4000多吨。2000年,银市场开放后,主要集中在湖南永新、浙江仙居、广东沿海等地,再生银的生产迅猛发展。2001—2004年,中国再生银的年产量估计分别为490 t、1180 t、1400 t、2100 t。随着二次资源的快速消耗,将会维持一个比较合理的再生量。

50.2.3 铂族金属

1993—2005年,世界铂、钯、铑产量分别增长48.7%、96%、100.5%。1995—2005年,钌、铱产量分别增长158.4%、138.5%;供应仍然保持以南非、俄罗斯为主的格局,但北美和其他地区的供应量开始增加。中国铂族金属产量在2001年突破1 t,虽有显著增长,但仍远不能满足国内需要;20世纪70年代开始,再生回收量一直超过矿产量,成为国内供给的重要来源。

近年来,世界铂族金属的应用主要有以下特点:

(1)大部分铂族金属仍主要被发达国家消费,但由于发展中国家现代工业快速崛起,导致铂族金属用量增长很快,使发达地区所占的比例呈下降趋势。2005年比1994年,铂、钯所占比例分别减少18.3%和28.5%。1990—2005年,欧洲、日本、北美消费量占世界总量的比例见表50-3。

表50-3 1990—2005年欧洲、日本、北美消费量占世界总量的比例 (%)

年 份	铂	钯	年 份	铂	钯
1990	90.3	91.9	2000	66.5	88
1994	88.7	92.7	2002	63.8	79.3
1996	81.1	91	2004	68.7	71.7
1998	75	92.4	2005	70.4	64.2

(2)铂、钯、铑最重要的用途仍是汽车排气净化催化剂。仅1996—2005年的10年间,全球汽车铂族金属总用量已达到铂770 t、钯1120 t、铑188 t,共计2078 t。20世纪80年代以来,失效汽车排气净化器中回收的铂族金属逐年增加。1996年,铂10.9 t、钯4.5 t、铑1.4 t;2005年,铂24.9 t、钯21.2 t、铑4.7 t,增幅都在1倍以上。

(3)铂族金属的应用范围正在迅速扩大,如在电子、信息、军用、新能源、环境协调、医学生物、新型功能材料等方面都有很多新用途,各种新材料不断涌现。特别是新的清洁能源的开发,将成为铂、钌的重要新用途。这方面的再生、回收也将随之取得进展。

50.3 贵金属再生回收的发展和现状

50.3.1 国外贵金属再生回收的发展和现状

贵金属二次资源的再生回收业,伴随着贵金属加工业的建立而问世,并和加工业一道高速发展,现已成为贵金属供应的一个重要组成部分。贵金属再生回收业大致可分为三类:

(1)专业、综合性的大型贵金属回收企业。一般规模较大,废料来源渠道多、处理量大,技术、设备先进,各种贵金属都能回收、提纯。这类企业有的就是大型贵金属冶金企业的一部分。为了发挥规模效应,这些企业多数是对不同废料分别进行预处理(品位较低的物料一般都先经过富集)后,分别纳入统一的工艺流程,回收、提纯,以获得各种产品。

(2)企业附设的专业性贵金属回收厂(车间)。大量使用、生产贵金属产品的企业,多数都逐步配备了贵金属回收、提纯分厂(车间),为本企业服务。回收对象相对稳定,主要是

本企业生产过程中产生的各种废料及废旧产品的回收。一般设备、工艺先进,技术经济指标也较高。所回收的贵金属基本上在企业内部流动。

(3) 专业贵金属回收厂。专门进行贵金属回收、提纯、加工业务。其中,有一些企业规模不断扩大,已成为综合性公司,有贵金属废料收集、回收系统,并不断拓宽废料来源、种类和加工范围。一般具有较强技术力量、成套回收装备,能处理和回收多种物料。回收产出的金属一般通过市场销售。

国外著名的生产贵金属和贵金属材料的大公司,几乎都从事废料的回收,如英国的 Johnson Matthey Corpration、美国的 Sabin Metal Corporation, Engehard Corporation Noranda Company 和 PGP Company、德国的 Heraeus Corporation、俄罗斯的 Supermetal Company 以及日本的田中公司等。国外贵金属物料的交易十分重视其取样、分析。生产都是封闭式厂房,出入人员经过严格地检查;工艺、设备先进,环保要求高,车间清洁好。例如:英国 Johnson Matthey(庄信万丰)公司 1979 年 10 月投产的布林斯敦厂是当时西方处理废料的中心,至今仍是世界上最大的废料处理厂之一,有先进的取样、分析和熔炼设备。该厂从各种原料中回收贵金属的工艺流程见图 50-2,图中虚线以上部分为其预处理及取样流程。

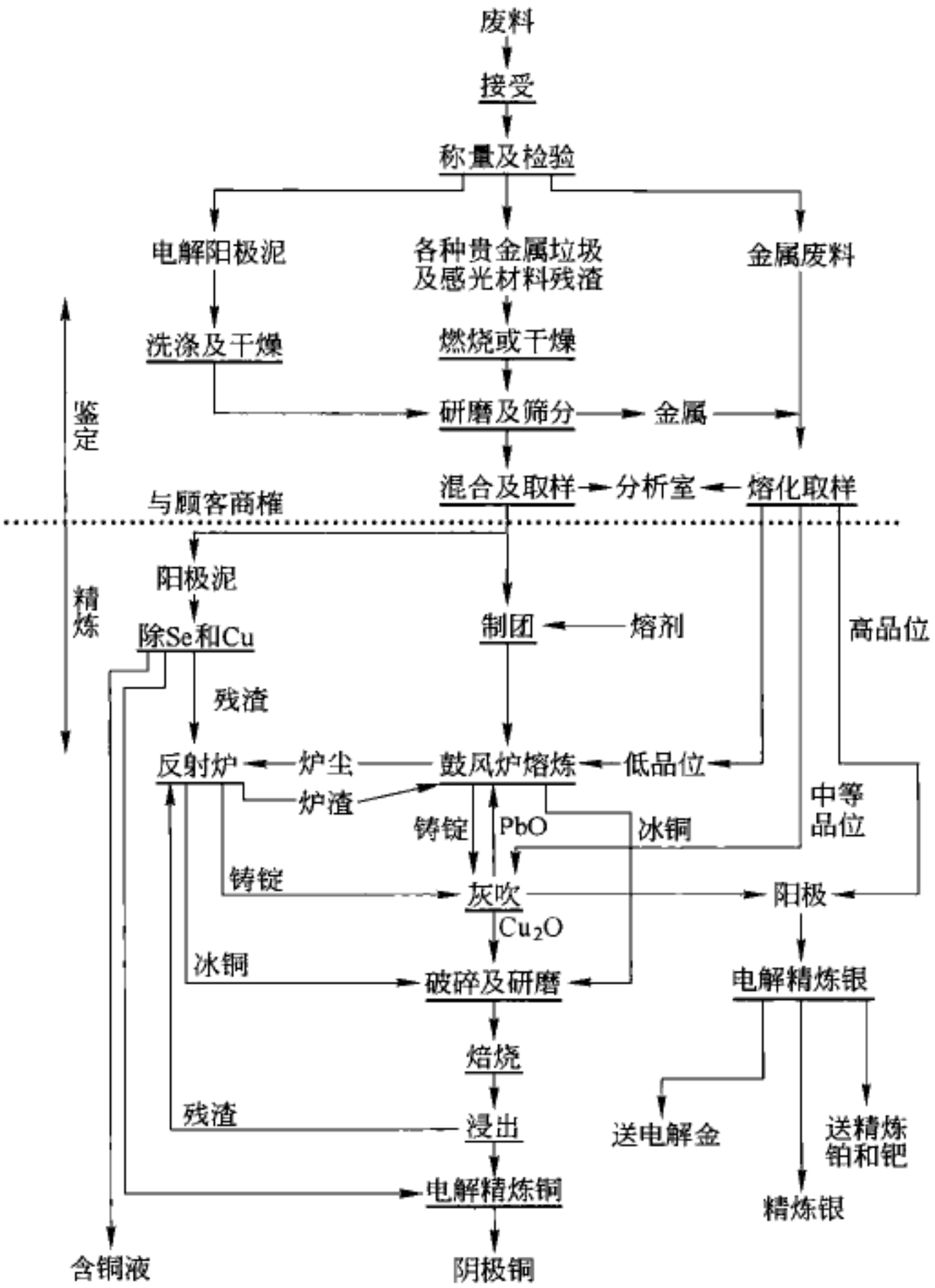


图 50-2　布林斯敦厂处理贵金属废料流程

50.3.2 中国贵金属再生回收的状况

20世纪80年代初,中国贵金属废料再生回收已取得较大成绩。工业上大宗使用且较集中的贵金属废料,都已有较为经济、合理的再生回收工艺,定点回收。另外,还进行零星、分散废料的收集、回收工作。贵金属市场开放后,贵金属回收业迅速发展,民营厂如雨后春笋,星罗棋布。

黄金饰品主要由饰品的生产、回收企业或个体加工业者回收,其他工业用金则多与铂族金属和银一起回收。

银回收较为集中于湖南永兴和浙江仙居等地的民营企业。浙江仙居县于20世纪80年代开始回收含银废料,现已初步建成回收、加工、销售一体化网络体系,每年可回收、生产白银及白银制品800多吨。除少数骨干企业外,大多数企业规模偏小(家庭作坊式企业较多),生产条件差,产品档次较低,并对环境污染较严重,尚需进一步整合。2004年第三届中国国际白银年会上,中国有色金属工业协会正式授牌永兴为"中国银都"。2002—2006年,每年银产量分别为:1500 t、1680 t、1810 t、1890 t、1910 t,约占全国总产量的1/4。20世纪80年代初,永兴金银冶炼业处于"村村点火、户户冒烟"的无序粗放经营状况,金、银冶炼户达5000户以上。在部分人暴富的同时,导致了严重的环境污染和资源浪费,许多良田被毁、草死树枯,一些地方禽畜病变畸形。在政府和市场双重引导下,逐步凝聚成103家骨干和龙头企业,除在企业层面上建立小循环,推行清洁生产,从源头上切断污染源外,并进一步构筑循环经济社会体系,以实现全面、协调和可持续发展。

最早开展铂族金属二次资源回收研究,并向全国辐射有关技术的是昆明贵金属研究所。该所在改制为高新技术型企业后,建立的"贵研铂业股份有限公司"是中国目前最大的铂族金属企业之一,是贵金属、特别是铂族金属二次资源再生回收的研发及生产基地。目前,中国进行铂族金属再生回收的企业很多,几乎所有生产、使用铂族金属的单位都在附设回收,但多数规模较小。其中,规模较大、建立时间较长的专业贵金属再生、提纯厂(车间),多数采取封闭式的生产和管理方式。其技术力量较强,设备比较先进、配套,各项技术指标较高,经济效益也比较好。

由于铂族金属及零星金、银回收的品种多、批量小,所以仍有不少再生回收单位长期处于小作坊状态,技术、装备比较落后,形不成较大产业。特别是大量涌现的个体或民营企业,多数仍处于作坊式经营,分析取样不严格,对环保不重视,资源浪费较大。

51

贵金属二次资源的来源及主要回收工艺

51.1 主要来源及分类

贵金属广泛应用于现代高科技及国民经济的各个领域。因此,贵金属废料来自广泛的领域和众多部门,并早已进入国际大循环,成为一种不受本国矿产资源限制的重要资源。通常消费量越大的国家和地区,贵金属的回收量也越大,回收工艺和装备水平较高。

贵金属废料再生回收的前提是获得废料。由于贵金属,除金、银早期作货币、首饰外,作为金属材料(特别是其中的铂族金属)是近代才在工业规模得到广泛应用。所有生产或使用贵金属(或含贵金属)材料、元器件的单位或部门,都可能产生贵金属废料。

51.1.1 从材料用途和应用领域划分废料源

贵金属材料是以贵金属及其合金、化合物为主要原料或在某些材料中加入相当数量的贵金属制成的有色金属材料,主要用作功能材料。随着科学技术的不断发展,其应用领域、部门不断扩大,新用途层出不穷,用量急剧增加。因而,废料的来源和废料类型都在不断地发展、变化。《中国冶金百科全书——金属材料卷》按用途和应用领域将贵金属材料分为电接触、电阻、应变、测温、弹性、钎接、器皿、饰品、牙科、电极、急冷、粉末、薄膜、镀层和复合材料,以及浆料、催化剂、药物等 18 类,各类材料都将产生相应的各种废料。其详细划分可参见专著《贵金属材料学》及《金、银和铂族金属再生回收》。

51.1.2 产生贵金属废料的主要工业

51.1.2.1 仪表、电子、电器工业

此类废料主要有废接点、废电池、废配件、导线、焊料及废旧电路板(包括印刷电路板、集成电路板)等。由于贵金属价格不断上涨,复合材料、电镀等节约贵金属的技术迅速发展,使电子、电器工业部门废料中的贵金属品位迅速下降。

在仪表及电子工业中,主要收集、回收的贵金属材料有热电偶、触点、钎料,以及电子元器件中的贵金属部件和材料等。中国早在 20 世纪 60 年代就已重视废旧热电偶等高含量贵金属废料的收集回收,80 年代后,沿海地区从国外进口或走私运进大量废旧电子设备,乡镇或个体企业进行拆卸回收,其中 Pd ~ Ag 触点材料在国内钯回收中占有相当大的数量。

国内现在已有大批电子、电气产品进入报废期,从 2003 年起,每年至少有 500 万台电视机、400 万台冰箱和 600 万台洗衣机报废。电脑、手机的消费量激增,且更新速度远快于家电产品,年新增电脑 1000 万台以上;每年至少有 500 万台电脑、5000 万部手机(手机废料估计大于 5000 t,每吨废料约含 Au280 g、Ag2000 g、Pd100 g)被淘汰。如何回收其中的贵金属,

已日益成为值得重视的问题。

51.1.2.2 照相(感光材料)工业

照相业是银消耗量最大的工业部门之一。所耗用的银集中分布在废定影液中(黑白摄影约80%以上,彩色则近100%)。1997年,世界照相业用银7225 t,其中约有5870 t银(占78.5%)成为可供再生回收的废料。2005年,用银5630 t。

51.1.2.3 首饰、装饰工业及医疗业

中国黄金年消费量约为250~300 t,主要用于制作首饰。近几年铂首饰的需求量增长较快,2001年达40 t,居世界第一;之后,受价格影响,2003年起用量下降,2005年为27.2 t。2004年开始销售添加少量钯的白色金首饰,2005年首饰用钯3.73 t。在首饰或装饰品的生产及加工过程中,产生的边角废料、废屑、研磨粉、粉尘,或者在电镀或化学镀时产生的废电镀液、阳极泥等。大量过时或废旧的饰品需要改制、换新或再生回收。这些都是回收贵金属的重要原料,尤其是金的最大回收来源。据估计,2004年从首饰中回收铂超过20 t,其中大多数直接回收后再制成首饰。一般来说,这类废料中贵金属的含量较高,是回收贵金属的上等原料,大部分由首饰或装饰品的生产、加工业者回收,也有少部分进入其他的废料再生回收系统。医疗业废料主要来自牙科材料及药物的生产及使用(如牙科修补)过程中。牙科材料多含金、银、钯及其合金,由于此类材料的使用周期较长且难于回收。

51.1.2.4 汽车工业

汽车排气净化催化剂已成为铂族金属再生回收的一个重要方面。这类废料所含金属单一,较易于收集和处理。通常主要以堇青石(圆柱形蜂窝状)等为载体,涂覆以Al_2O_3为主的活性层和用贵金属作活性催化组分;也有的用金属作载体,以提高催化剂的抗振动能力。

20世纪70年代以后,治理汽车排气污染成为改善空气质量的焦点。2005年,主要受欧洲对柴油车废气排放更加严格的要求,以及柴油车销量上升的影响,铂的需求达到120 t。1995—2000年,欧洲汽车公司曾采用富钯催化剂,使钯用量一度猛增,之后又迅速下降(1999年曾达182.9 t,2005年降为114.8 t)。中国汽车催化剂铂的用量正在增长,2004年、2005年分别为0.23 t、0.34 t;2005年用钯0.47 t。

51.1.2.5 化学、石油化学工业

全世界85%以上的化学工业都与催化剂有关,贵金属是非常优良的催化剂。例如:硝酸工业用催化剂,1992年美国用量为20 t、西欧20 t、全球共约52 t。中国20世纪50年代末用量估计已达3~4 t,90年代以来,每年再生的废旧铂网,估计量大于2 t,并可从硝酸工业氧化炉灰中(含有1%~5%铂族金属)回收数十千克铂族金属。

废旧催化剂的回收还涉及石化、制药、化工等诸多行业。中国仅石化行业铂重整用催化剂中含铂、铑、钯就超过1800 kg;石油和化工催化剂的年更换量估计已超过10万吨。一些进口催化剂失效后,由原进口厂家收回,多数由国内相应厂家回收。例如:1999年抚顺石油三厂催化剂厂与三吉公司、海南坤元贵金属有限公司联合投资,兴建了处理能力为150 t的废旧催化剂回收装置,年产铂450 kg;扬子石化修配公司贵金属厂处理本厂精对苯二甲酸生产装置替换下来的废钯碳催化剂,年回收钯约为100 kg,用作乙烯氧化制乙醛的催化剂,可完全替代进口。随着市场经济的建立,由各行业自行回收的废旧催化剂已开始走向市场,企业常采用竞标方式销售废旧催化剂。除石油工业外,医药、农药、香料、染料等各种精细化工

中也需要大量的贵金属催化剂。这些催化剂以 Pd 为主，其次是 Pt。一些有机化工（如乙酸、乙酐、丁醇、辛醇）生产中，用 Rh 作催化剂。1995 年仅 JM 公司（英国）就生产了约 1000 t 贵金属精细化工催化剂。化学工业也是钌和铱的主要应用领域之一，如氯碱工业用涂有贵金属的电极，以及特种用途的坩埚等。

51.1.2.6　玻璃、玻璃纤维工业

熔炼高档玻璃，特别是光学玻璃所需的坩埚和搅拌浆需用铂或特殊处理的弥散强化铂制成；玻璃纤维工业需使用贵金属合金坩埚、漏板、喷丝头，它们在使用相当时间后都因受损不能继续使用。这些材料长期在 1200 ~ 1300℃ 高温下使用，也有一部分铂、铑挥发渗透到高温炉的耐火材料或玻璃渣中。还有拉制单晶用的铱坩埚或铱铑坩埚等，分析部门溶解样品用的铂坩埚、铂舟、铂器皿等。这类材料及器皿是贵金属的优质二次资源。改革开放后，中国玻璃纤维产量逐年增大，贵金属坩埚、漏板用量也随之增大，每年处理量将以吨计。所用耐火砖、玻璃渣中每年也可回收数十千克铂族金属。

随着贵金属新材料的研究和开发及其新的应用领域不断拓展，必将不断出现贵金属废料的新来源。因此，必须密切关注贵金属应用方面的发展动向，开拓贵金属二次资源的新来源，同时开发新的回收技术。

51.1.3　贵金属二次资源分类

从回收目标和所采用技术方案的特点出发，贵金属废料通常按其所含的主要金属分类，见图 51-1。

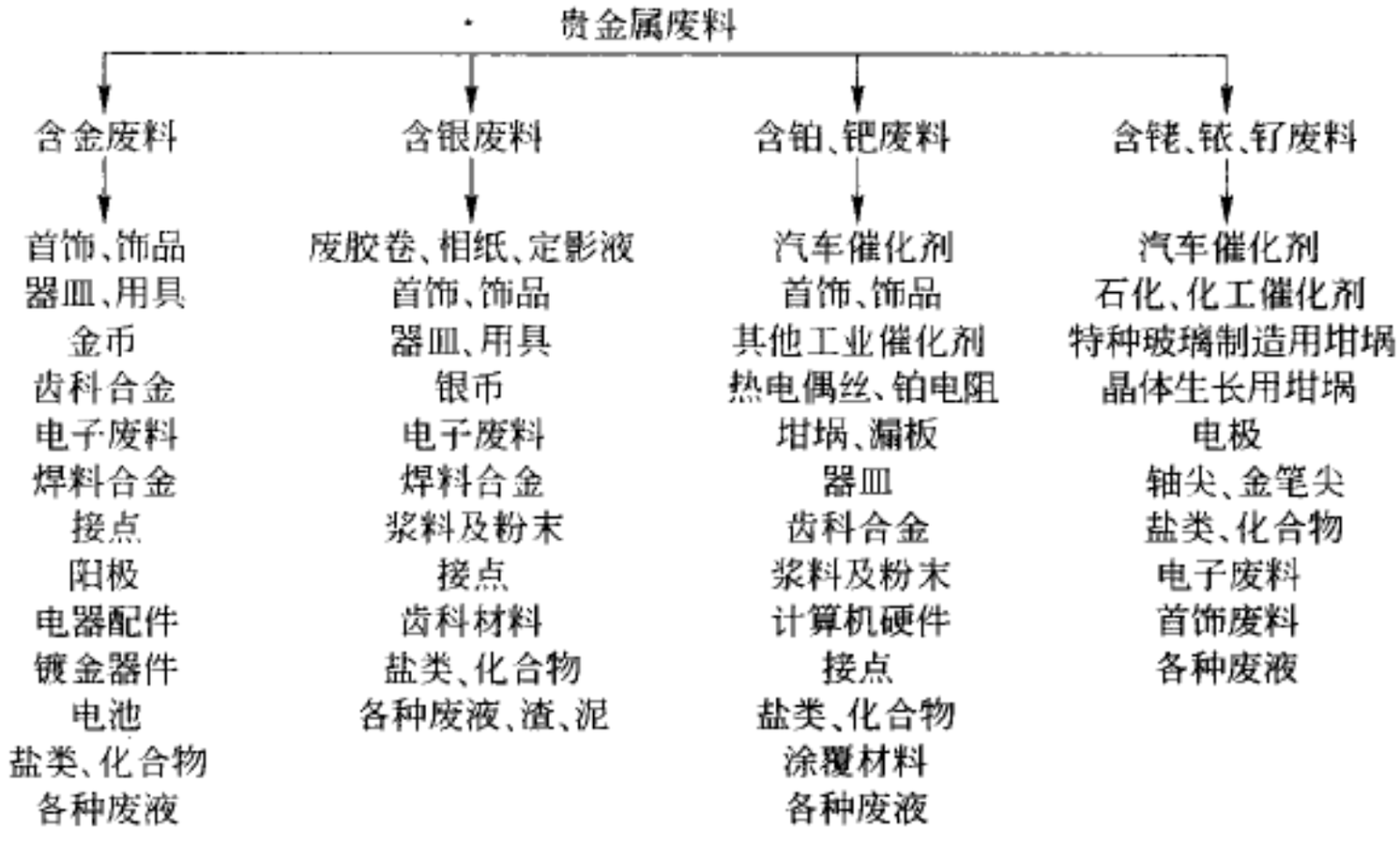


图 51-1　贵金属废料的大致分类

51.2　收集、预处理、取样及分析

51.2.1　收集及预处理

通常废料收集后，先经初选、分类、取样，然后针对不同的物料考虑选择出售、委托加工（再生回收）或自行选择处理方法等途径予以再生利用。

选择预处理方法时，应综合考虑：（1）废料中贵金属元素的种类及含量；（2）其他组分及

其特性;(3) 对于废液,还需考虑组成特性及其中贵金属的化学行为。只有选择适当的预处理方法,方可获得较好的技术经济指标。

为了不使各类废料混杂、影响回收,最好在废料产生或集中地,就进行适当的预处理,分门别类地分开堆放。预处理包括:

(1) 称量。对于贵金属含量较高的物料,如首饰废料、器皿、坩埚、型材等,准确称量尤为重要。目前国外大都采用电子秤自动称量累计。

(2) 初选。根据废料的外貌,用目视法进行初次挑选;或者按废料的牌号进行分选。同时,剔除废料中的杂物、垃圾及尘土。分选主要用手工进行。

(3) 分类。按所含的主要贵金属,大体分类;或分为磁性物料、非磁性物料、载体催化剂、低品位物料、尘土及垃圾、液体废料以及各种树脂废料等,以便于取样和回收。分类往往需综合考虑废料的各种特征,如载体催化剂还应按主要回收对象进一步细分。有些废料外形相似,但贵金属含量相差很大,分类必须认真、仔细,并附上明显标记。

废料在回收前,应根据其不同类型及特点进行适当的预处理。预处理包括煅烧、破碎、磁性分离、过滤、电解、吸附等,它们可单独采用,也可以几种方法联合采用。例如:对含有机物或含碳废料,需先煅烧,除去有机物或碳;电子废料一般先进行破碎,再用磁性分离法除去铁等磁性物质。

51.2.2 取样及成分分析

取样和成分分析是废料回收厂一项十分重要的工作。取样和分析要尽可能具有代表性。不同类型的物料,有不同的取样方法。

均匀物料能满足代表性要求的样品量,可由下式计算:

$$m = K_s / R^2 \tag{51-1}$$

式中 m——取样质量,g;

R——相对取样误差;

K_s——取样常数(置信度为 68%)。

如果混合物中待测元素大部分存在于混合物的次要成分中,则可用下式计算:

$$K_s = 10^4 (w - w_1)(w_2 - w_1) d^3 \rho / w^2 \tag{51-2}$$

式中 w——待测元素在混合物中的总质量分数,%;

w_1——待测元素在主成分中的质量分数,%;

w_2——待测元素在次要成分中的质量分数(占总量的大部分),%;

ρ——富含待测元素次要成分的密度,g/cm^3;

d——富含待测元素次要成分的颗粒大小,mm。

不均匀原料,在取样前想充分混匀是不可能的,因此必须取多个试样进行测定。生产分析将主要依赖于工作人员的经验和对物料的了解。

针对贵金属废料的多样性,取样方法可粗略分为两大类:一类是可直接取出一定数量的物料,经加工后送分析室;另一类则需进行二次取样,即在最终取样前,应从一大堆物料中取出一定数量的试样进行熔炼、铸锭或全部溶解后,再从中取出试样送分析室。

51.2.2.1 合金废料的取样

高品位合金主要指以金、银及铂族金属为主要成分或含量较高的合金。通常将全部物

料重熔,根据废料的数量和熔化炉的容量浇铸成适当大小的锭,然后取样。取样方法有:(1)铸锭钻孔取样法;(2)锯屑取样法;(3)毛细管取样法;(4)注模取样法;(5)粒化取样法。只要正确掌握和精心操作,均可得到均匀样品,前两种费时、费力,后三种取样则应有必须的操作技巧和经验。采用上述取样方法时,产生的渣,要仔细收集、称量,经压碎、磨细后按比例加入最终样品中送分析室。对来源单一的丝、管、带材等废料亦可从各部位随机取出一部分,剪碎混匀后取样。低品位合金废料,不必全部熔炼,可任意取约 10% ~20% 的合金块,用钻孔或锯屑法从中取出一定量的样品,重熔后,再用前述取样法取出最终分析样品。

51.2.2.2　垃圾废料的取样

"垃圾废料"或"清扫废料"这个名称最初来自珠宝工业,即珠宝生产过程中产生的含贵金属垃圾,现已泛指各种粒、粉状废料,通常把载体废催化剂的取样也归入此类。品位一般较低,经过预处理后可认为是相对均匀的。通常将其过筛,选出大颗粒部分,进行研磨;然后,用堆锥四分法,或用缩样器等缩分取样;所得试样还需细磨、干燥,才能作为分析样品。为了保证样品的代表性,试样量应不少于按以下公式的计算值:

$$Q = Kd^2 \tag{51-3}$$

式中　Q——试样量,kg;

d——最大颗粒直径,mm,可知粒度愈粗样品量愈大;

K——物料特性系数,一般随着不均匀性的增加而加大,并注意密度不同产生的偏析。

51.2.2.3　废渣、淤泥及精矿的取样

这类物料通常含有水分,需烘干、称量,并记下失质量。经研磨、过筛,然后取样。或者,用一根直径约 4 cm 的管子从废料堆的顶部直插到堆底,进行取样,经烘干、称量、研磨并过筛后,再缩分得分析试样。所有试样需通过 0.175 ~0.122 mm(80 ~120 目)筛。

51.2.2.4　电子废料的取样

电子废料中贵金属含量变化很大,分布极不均匀,取样比较困难。为了获得有代表性的样品,应先取出数量较大的初样,然后将其混合后按比例地缩分,得到大样。通常可加入铅或硫化物及熔剂一道熔炼。硫化熔炼得低熔点、易脆的锍,铸锭并破碎、研磨,缩分得到最终试样。加入铅熔炼是将铅加入到石墨坩埚中,再加物料;先使物料中的废纸、塑料、有机物燃烧挥发;铅熔化后与物料中的铁、镍、铜等反应,并用木棍充分搅拌,使铅与物料充分接触;熔炼结束时,将熔体注入铸模中冷却。收集全部合金和浮渣,分别称量。用颚式破碎机粗碎,双辊破碎机中碎,通过 0.45 mm 筛,用四分法或缩分器缩分,所得试样再用棒磨机或盘磨机磨至 0.111 mm 送分析。

51.2.2.5　液体废料的取样

对于透明或虽混浊但仅有少量微细沉淀的废液,只需充分搅动溶液,使沉淀悬浮于溶液中,迅速准确量取一部分溶液送分析。如果废液中沉淀物较多,且颗粒较大、易沉降,将影响取样的代表性时,需过滤废液,分别从溶液和沉淀物中取样送分析;然后,由两部分结果进行整体含量的计算。通常在取样时,应测定溶液密度、酸度。

总之,取样是一件极细致的工作,特别是不均匀固体废料,除了依据废料特点选择正确取样方法外,还必须做到各个步骤都严格按照操作规程进行。同时,所有的用品、器具乃至设备、场地都必须保持清洁;用于不同金属及含量悬殊物料的取样用具,应分开放置,避免造成污染。

样品的准确分析需由专业人员承担。回收厂应设置与规模相应的分析室(或检验室)。临时或零星回收者,可委托资信度较高的分析单位。由于所有的分析机构都只对样品负责,因此只有取得具有代表性的样品,才能获得反应物料真实含量的分析数据。

51.2.3 取样分析的快速简易方法

废料收购,特别是在分散、零星废料的收集、购买时,如按照严格、正规程序取样、分析,往往会遇到困难,有时甚至因为时机耽搁而无法成交。在这种情况下,采用一些简易、快速地取样、鉴别手段,将有助于提高收购效率。关键是收购人员应根据废料特点,有意识地从以下几个方面去积累经验:

(1) 熟练掌握贵金属及其合金的外观特征,如颜色、硬度、密度、形状,以及使用情况和工作部位,并据此做出初步判断。在某些场合,对于一些纯金属和具有特殊用途、形状特征的废品,一个有经验的熟练收购人员可以迅速对其收购价值做出正确判断。

(2) 对于一些特定产品,如废汽车净化催化剂、工业用催化剂等,它们都由为数不多的生产厂家正规生产。一般会明确标明产品名称、规格、生产日期和批号、生产厂家,因此可以对照已有记录(已收购过,并曾准确取样、分析过的产品)判断其成分和收购价值。

(3) 对于电子废料,如电子计算机、家用电器等使用的电路板或其他使用贵金属的零部件,亦可根据已有收购记录判断其收购价值。对于这些收购需要作为依据和参考的已有记录,最好用电子计算机分类保存,以便于及时调出进行对照。

(4) 建立和掌握一些方便、快速、半定量的简易分析方法和测定装置,并争取和已知的准确方法进行核对,做到心中有数,以便能够迅速地确定物料中的贵金属大致含量。一个善于思考、归纳、总结,且能持之以恒的采购人员,从多方面进行积累和总结、归纳出一套切实可行的简易、快速取样,以及鉴定方法必将大大有利于提高收购的效率。当然,这样做是存在风险的,特别是在对大宗或高品位物料时,更要慎重,最好是争取按正规途径取样、分析。

51.3 废料计价

51.3.1 废料计价的主要因素

从废料中回收的贵金属及副产品的价值应大于废料收购和处理费用的总和,并可获得相当数额的利润,这是回收业者赖以生存的基本条件。实际经营中,最关键的是废料价格的确定必须合理。通常定价时应考虑的主要因素是:

(1) 有用组元的种类、含量(应能代表整批废料的准确含量)、存在形态。

(2) 各种贵金属的市场价格和走势,并应注意回收期内将发生的急剧变化。

(3) 废料处理的难易程度及主要回收对象可望达到的回收率。相对而言,铂族金属回收比金、银困难;处理组成复杂、含量较低的废料又要比成分单一、品位较高的废料困难。一般情况下,只能对已有成熟回收工艺及实际回收经验的废料做出比较有把握的判断。对于从未处理过的废料应十分慎重,除有处理类似物料的经验可供借鉴的外,还应先经过实验以确定回收工艺,并在预计回收率、回收周期时留有余地。

(4) 可预计的回收成本。不仅应考虑回收所需的试剂、水电、人工消耗、厂房和设备折旧等费用构成的直接成本;还应考虑环保处理费用、固定资产利用率和资金占用费等。

（5）废料运输、贮存、处理和相关的各项费用。

（6）废料的数量、供应方式和连续性（一次性供货，还是长期稳定供货）。

51.3.2　贵金属市场价格对计价的作用

由于贵金属价格昂贵且波动大，在收购时价格是应特别注意的因素。改革开放以来，中国贵金属的购销价格已逐步由国家统一定价走向市场定价，加入 WTO 后，进一步放开，并与世界接轨。纵观 20 世纪的贵金属价格史，基本上是在上涨的态势下，不断起伏波动，并曾经历过多次大起大落。影响贵金属价格的主要因素是：

（1）贵金属资源在世界范围内分布不均，生产相对集中，在一定程度上具有垄断性；而生产成本在很大程度上取决于矿石品位、开采难易，人工、试剂、设备价格，采、选、冶的技术创新和实用技术水平等。

（2）金主要作为首饰（装饰品）和货币、保值储存及国际收支的最后支付手段，与世界政治、金融、经济形势密切相关，且具有很强的投机性。

（3）现代科学技术及工业（及相关行业）对贵金属的需求和应用领域正以很快的速度不断拓展或替代，经常可能在一段时期内出现某种金属的供求矛盾。

51.4　废料回收工艺的选择

贵金属废料的性质、形状千差万别，组成、品位悬殊，各回收单位的设备、技术条件各不相同，必然导致再生回收工艺五花八门，实际经济效益参差不齐。实践证明：废料处理方案选择得当与否，是决定成败和盈亏的关键，必须慎重从事，决不可掉以轻心。为了对贵金属废料处理方法有一个较全面的初步了解，以便能够针对废料特点和自身条件，选择比较恰当的再生回收工艺，特将主要工艺及适用范围简单归纳，见图 51-2。

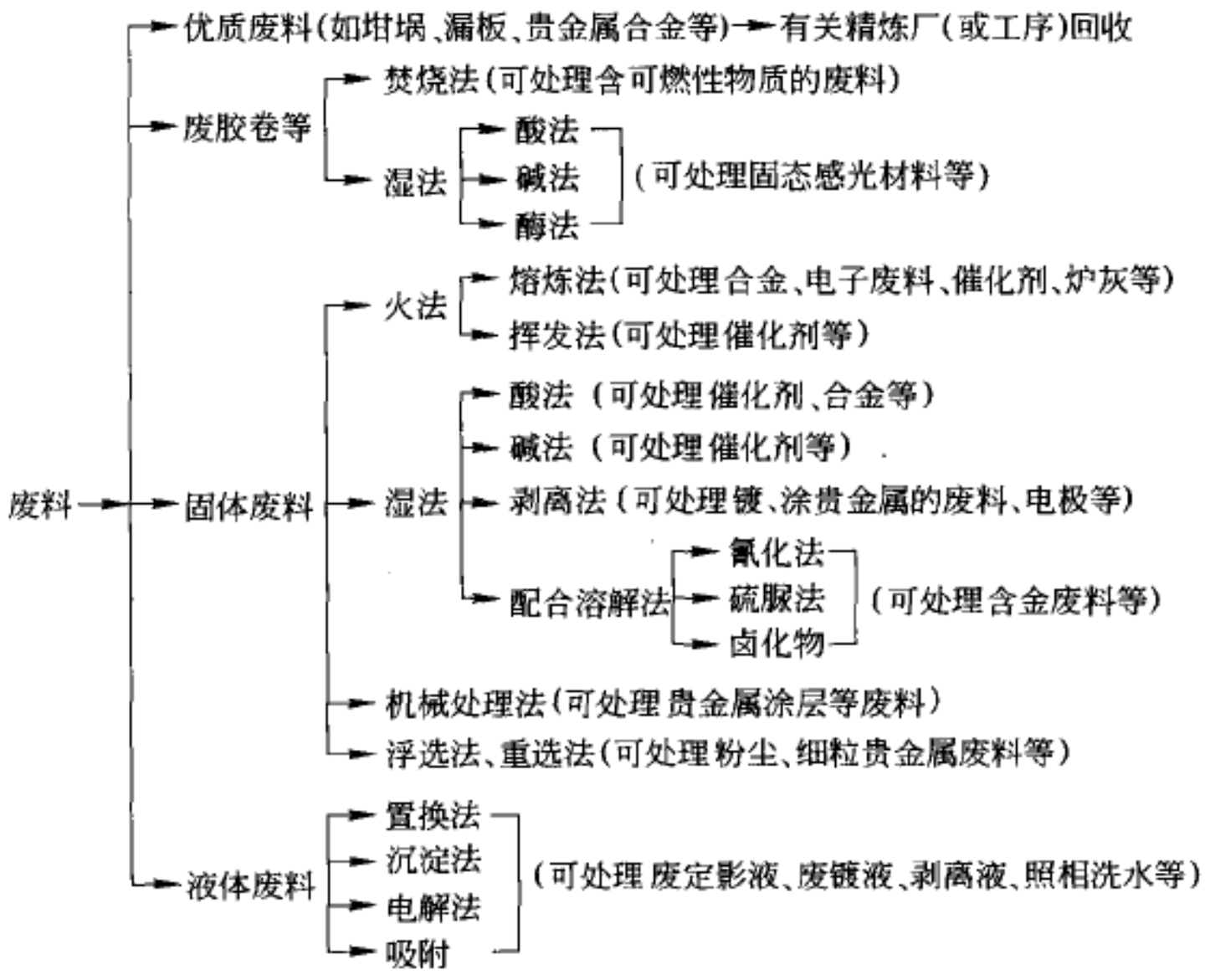


图 51-2　贵金属废料回收的主要工艺及适用范围

52

含银二次资源回收

52.1 概述

银是生产和用量最大的贵金属，在二次资源再生回收中的数量也最大。目前，世界再生银供应量每年约 6000 t，约占全球银供应量的 1/4，但这只是回收后进入市场的部分，企业或行业内部循环利用的数量尚难统计。需要再生回收的含银废料主要有以下几类：

（1）废感光材料。X 光成像和摄影用的各种胶片、胶卷、相纸的片基上，通常都涂布一层很薄的乳胶膜，含银（呈细微结晶状的银盐）约 1 mg/cm^2；它主要是溴化银，并含少量氯化银和碘化银。银盐遇 X 光或光线（称为曝光）后，被还原成金属银。显影液的作用是将已曝光银盐生成的金属银，牢固地保存在胶膜上成像；而未曝光的银盐则被定影液从胶膜上溶解下来。由于曝光程度各异，胶膜上保留的银量不同。以标准曝光程度的 X 光（胸）片为例，约有 1/5 的银盐留于胶膜上，4/5 进入定影液中。黑白胶卷、电影、电视拷贝等与 X 光片大致相同。彩色片是靠胶片中的有机染料依据银盐感光程度成像，银则几乎全部进入定影液。

胶片、像纸在洗印过程中，未感光银盐进入定影液，含银量不断积累，硫代硫酸钠不断转化为硫代硫酸钠银盐，使定影效果逐渐降低直至报废。定影液再生就是将定影液中的硫代硫酸钠银盐中的银分离出来，使其重新转化为硫代硫酸钠。

产生废料的主要单位是：1）感光材料生产厂。制备感光材料产品的过程中，产出的不合格产品、半成品、废料。2）电影制片厂、拷贝厂。大量使用胶片，在显、定影过程中产生大量废定影液及报废的胶片。3）医院及某些使用 X 光胶片的单位。定影过程中产生的定影液和报废的 X 光胶片。4）照相馆及照片冲扩店。已感光胶卷冲扩、加印，积累的废定影液。

（2）银及其合金废料。主要为电子和电器工业及银首饰、器皿、银币、银章等生产、加工、使用过程中产生的各种含银物料。2004 年，世界电子、电器用银 5177 t，焊接合金和焊料用银 1197 t，首饰、器皿、银币、银章用银 8976.5 t。中国电子、电器方面的用银量也增至 397 t。

银合金种类很多，其中最重要的是 Ag－Cu、Ag－Mg、Ag－Ni、Ag－W、Ag－Fe 和Ag－Ce 合金，主要用于中等负荷和重负荷电器中电接触材料、电阻材料，多种材料钎接用钎料；AgCu7.5、AgCu4.2 以及 AgCu10 是最具代表性的硬币合金；AgCu5、AgCu7、AgCu8、AgCu8.4、AgCu12.5 是最常用的银合金饰品材料，至今仍在大量使用。

（3）表层含银废料，如银镀层、涂层，银及银合金的复合材料及其制成的元器件等。

（4）含银废催化剂。

（5）其他含银废料。

52.2　含银废液

废定影液是回收感光材料用银的最重要来源。通常废定影液中的银与硫代硫酸根生成 $NaAgS_2O_3$，或以通式为 $Na_xAg_{x-2}(S_2O_3)_{x-1}$ 的配合物形态存在（式中，$x=3\sim5$，视 $Na_2S_2O_3$ 浓度而定）。可采用金属置换、化学沉淀、电沉积法回收，或用离子交换等其他方法回收。

52.2.1　金属置换法

金属置换法是从定影液中回收银的简便方法之一，银回收率高；缺点是用于置换的金属将进入溶液，使定影液不能返回使用。常用的金属有铁、锌和铝、镁。

52.2.1.1　铁置换

在酸性定影液中，加入铁片或铁屑、铁粉，使银离子被置换为金属银：

$$3NaAgS_2O_3 + Fe = 3Ag\downarrow + Na_3Fe(S_2O_3)_3$$

$$2Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Fe = Fe^{2+} + 4S_2O_3^{2-} + 2Ag\downarrow$$

在一定酸度下（以 40℃、pH≈4 为宜）用薄铁片或铁屑置换。澄清后，倾滗上清液、洗下铁片上的银，加约等质量的铁片及适量的浓盐酸煮沸 15～20 min，还原银的硫化物并除去盐酸可溶物，洗涤、干燥获得的粗银粉（Ag 的质量分数大于 98%）。理论置换量为 1 kg 铁粉可置换 3.9 kg 银，实际用量为 0.495 kg/kg(Ag)，最佳的铁粉粒度为 10～100 μm。获得专利权的内电解白银回收器，银回收率通常达 90%～99%、银纯度大于 98%，可用于小量、分散排放点回收银。

20 世纪 80 年代初，国内外开始使用置换设备（如柯达提银桶）。中国研制的白银回收罐（配有直读测银仪）是具有自催化作用的固定床反应器，额定容量为黑白定影液 2 kg 银，彩色定影液 1.5 kg 银；回收罐饱和后，取出罐芯，自然干燥后即可在 1100～1200℃熔炼铸锭，银锭纯度达 99%。亦可用切削的废铁末（屑）作还原剂，以带网状空间结构的泡沫塑料将铁末分层固定在回收罐内，银回收率 90%～99%。当用铸铁粉量（3.962 mm（5 目））：还原铁粉量（0.074 mm（200 目））=（75～97）：（25～3）作还原剂时，体积为 15 L 的回收桶、回收速度约 20 L/h，初期还原率可达 99%，然后升到 99.9% 以上。废定影液（Ag 的质量浓度为 10.60 g/L）亦可通过放有钢棉的管状反应器回收，pH=5～6，1 g 钢棉最高可还原 2.75 g 银，贫液中银质量浓度约为 7 mg/L，银回收率大于 99%。

52.2.1.2　锌粉置换

锌粉置换反应速度快，不需加热和机械搅拌（用人工搅拌 2～3 min 即可）。酸性废定影液（pH≈5），需约 10 h，银回收率大于 90%；中性、微碱性定影液则需 20 h，银回收率 70% 左右；若 pH 值为 3～4，用过量 20% 的锌粉置换 6 h，银回收率可达 95%。滤出沉淀、水洗后用稀盐酸煮洗除去过量锌粉，即得到 Ag 的质量分数不大于 99% 的粗银粉。

52.2.1.3　铝、镁置换

铝和 Al－Mg 是更活泼的金属，置换速度快、银回收率高。如每升定影液中加入 1～30 g 柠檬酸盐，用铝屑或铝丝置换，约 1 min 即可。

（1）图 52-1 是用置换沉淀法从废定影液中提取银的装置。它是容积 18 L 的塑料容器，以铝 94.3%、镁 5.6% 的合金屑作置换剂，可从银质量浓度 6～7 g/L、pH≈4.5 的 X 光胶

片定影液中回收近 90% 的银;银粉中银的质量分数为 96%。

(2) 卧式的回收银槽箱(3 级以上)。以活化铝条(丝)还原沉淀银,可从医院放射科的含银废液中回收 99.9% 的银。铝条用碱处理的方法破坏铝表面的致密氧化层使之活化后,再与含银废液反应沉淀银。固液分离后,沉淀用水洗净、烘干,得到银质量分数约为 95% 的粗银;再加入适量的硼砂(硼酸)熔铸成 Ag99.99% 的银锭。

(3) 金属回收室。可从溶液中有效回收贵金属,特别适用于从照相废液中回收银。其结构如图 52-2 所示。两个相同的回收室(装填镁粒)由中央隔板分开,溶液自下而上经过第一回收室,再自上而下流过第二回收室,银大部分以金属态沉积于第一回收室;当第一回收室内装填的镁粒被消耗完后,取出、滗析后的固态物料用现有精制操作技术处理;并且把第二回收室改放在原第一回收室的位置,以重新装满新镁粒的回收室放在第二回收室的位置上,再进行置换。

(4) 有一种供料盒,可以供给新照相处理液或化学品,并有效回收废处理液中的银。

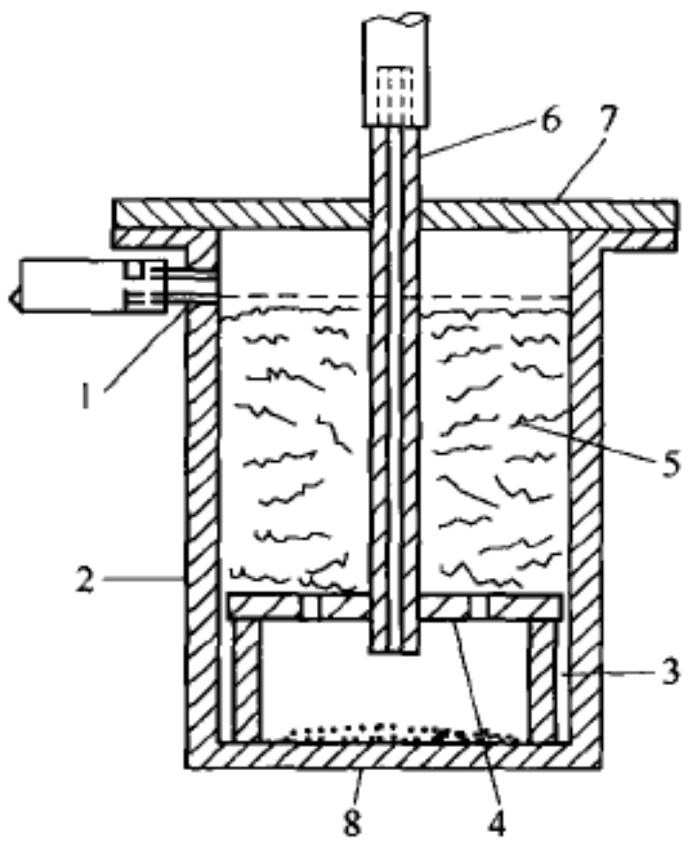


图 52-1 置换法提银装置

1—液体排出管;2—容器;3—支柱;
4—多孔板;5—轻合金屑;
6—液体导入管;7—盖;
8—析出银粉

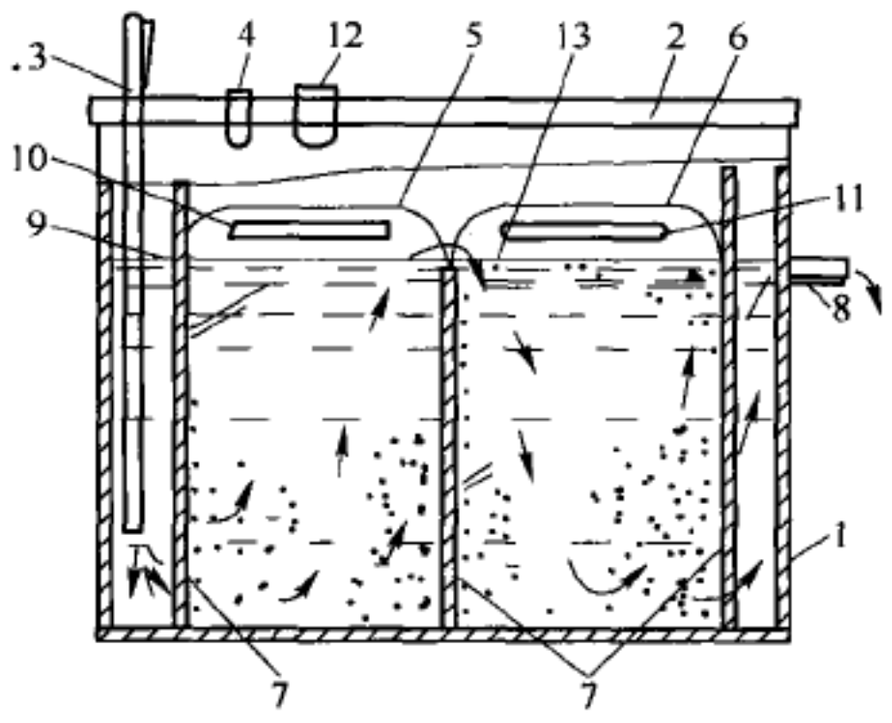


图 52-2 金属回收室结构图

1—聚氯乙烯(PVC)容器;2—可拆卸顶盖;3—溶液进口管;
4—进水管;5,6—回收室(内装镁粒);7—隔板(下部
有孔或缝可流过溶液);8—出口管;9—水柱;
10,11—手柄;12—气孔;13—格栅

52.2.2 化学沉淀法

可用多种化学试剂使其中的 Ag^+ 生成难溶化合物沉淀或还原为金属。

52.2.2.1 硫化物沉淀法

硫化钠是最常用的沉淀剂,Ag_2S 溶度积为 6×10^{-50},主要反应为:

$$Na_2S + 2NaAgS_2O_3 \longrightarrow Ag_2S\downarrow + 2Na_2S_2O_3$$

$$H_2S + 2NaAgS_2O_3 \longrightarrow Ag_2S\downarrow + Na_2S_2O_3 + H_2S_2O_3$$

硫化钠法是在室温、搅拌下向定影液中加入硫化钠溶液(每千克银需硫化钠 1 ~ 1.5 kg),待稍澄清后,滴入几滴 Na_2S 溶液,如不再出现黑色硫化银沉淀,说明已加足。Na_2S 加入过多或过快时,将产生 H_2S 气体(污染环境)、$Al(OH)_3$ 沉淀(降低银的纯度)。一般情

况下,银沉淀率大于99%。到终点后静置1~2 d,抽出上清液;余下的混浊液,加热至沸腾,使 Ag_2S 凝集成块,待稍冷后趁热过滤、洗涤并干燥。此方法曾是从照相馆、冲扩店等小型企业中回收银的主要方法,至今仍在使用。硫化氢法是在室温下通入 H_2S 气体,通常较少使用。用硫氢化物沉淀硫化银(1 mol 银用0.5~1.0 mol 硫氢化物),可保持定影液的 pH 值(不小于4.0)和再生硫代硫酸盐,使该定影液再循环利用。

硫化剂处理得到的都是硫化银沉淀,较常用的处理方法是:(1)硝酸氧化法;(2)铁片置换法;(3)铝屑置换法;(4)熔炼法等。

废定影液经硫化钠法提取银后,理论上即已得到再生,可返回使用。而硫化氢法,因会析出硫,使定影液变混浊,而不能返回使用。因此,在用硫化钠法时,应控制定影液呈中性或弱碱性。实际上,往往都需要补加适当药剂才能返回使用,如定影液体积约4.5 L 应补加硫代硫酸钠2~4 kg、钾矾300~400 g,并加入适量(一般在400 mL 左右)冰醋酸,使定影液呈弱酸性。但是,为了保证冲扩质量,一般正规的冲洗店通常不使用简单再生的定影液。

52.2.2.2 还原法

可用多种还原剂还原溶液中银离子。例如:硫脲反应迅速、试剂少、成本低,但在碱性环境会产生有毒的氰化物;葡萄糖在反应中碱用量太大,且所得银粉太细、过滤困难;硼氢化钠反应迅速,沉淀大于99%的银。在胶卷生产厂等回收物料数量较大的场所,使用硼氢化钠时,还应注意:

(1) 在还原沉淀银以前,加入阻起泡剂,防止明胶在反应中产生大量气泡,影响银的分离和沉淀。

(2) 调整 pH=2~3。

(3) 将商品名为赛西普(Vensil,12% $NaBH_4$、40% NaOH、48% H_2O)的水溶液加入废液,使卤化银还原为金属银,溶液 pH 值变为6~7。

(4) 加入凝聚剂(银量的7.5%)使银粒聚集变大,回收率可达99.9%。

一种特殊设计的连续处理设备,处理银质量浓度为2.5 mg/L 的洗液,残液中银质量浓度可降到0.03 mg/L,银回收率达99.9%。还可用有机酸:藻朊酸、羰基甲基纤维素、酞酸纤维素、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸等从废液中沉淀银。有机酸还原能直接得到高纯度的银粉(片),银总回收率94.44%。

52.2.2.3 其他化学沉淀法

硝酸在一定条件下可与 $Na_2S_2O_3$ 作用产生 H_2S,生成硫化银沉淀,经处理获得高浓度的硝酸银,作为生产银锭、银盐或银粉的原料;用氨吸收各反应阶段放出的二氧化硫,可生产富氮肥料。亦可用0.5 mol/L 硫酸、1 mol/L 硝酸混合液(体积比1∶1)作为酸试剂,30%的 H_2O_2 和1 mol/L NaOH 溶液作为碱试剂,分别用于从彩色废定影液中沉淀银。

52.2.3 电沉积法

电解法(电沉积法)受到世界各国的广泛重视主要具有直接得到纯度大于90%(多数情况下,Ag 纯度大于96%)的金属银,且可使定影液再生返回使用等优点,特别适合于大量工业废液的处理。大致分为普通电解法、密封机械搅拌电解法(一般为旋转阴极电解法)、循环电解液电解法和混合结构电解法等四种类型。已试验和推荐的装置在数十种以上。

52.2.3.1 普通电解法

早期常用的方法是用玻璃、硬塑料或有机玻璃等制成长方形电解槽,用薄不锈钢板作阴极,石墨板作阳极。将废定影液装入电解槽中,通入直流电。电解过程中,电流密度及槽电压需根据阴极析出银的情况不断加以调节。通常电流密度小于 10 A/m^2,槽电压小于 1.8 ~ 2.0 V。但是,因操作过程控制困难,电流效率和银的回收率都较低,已不常使用。

52.2.3.2 机械搅拌电解法

采用机械搅拌的方法减小浓差极化及避免有害副反应产生。例如:增加离子交换膜,把电解槽中的阴、阳极区(分别装有搅拌器)隔开,可在回收银的同时使定影液再生。

另一类是采用快速旋转的阴极,使阴极表面附近的 Ag^+ 不断得到补充,可使用较高电流密度,且基本保持定影液原有成分。例如:采用旋转圆柱形电极(RCE)作阴极,从彩色摄影液中电沉积银。RCE 由直径 2.7 cm 的硬聚氯乙烯(PVC)棒,外包合适的不锈钢套筒构成,旋转的线速度约为 60 cm/s;阳极则用镀镍的中碳钢制作成空心圆柱;以质量浓度 40 g/L 的氢氧化钠溶液作为阳极电解液。当从废工业彩色摄影液中电解回收银时,由于化学组成较为复杂,电化学反应也就比较复杂;为了不生成硫化物及减少无效副反应,可先引入物理净化和化学还原步骤,即把 Fe^{3+} – EDTA 还原为 Fe^{2+} – EDTA 状态,从而缩短电解时间、提高电流效率。

一种电解银回收机是由电解槽、电机、阴极银回收筒、直流电控制系统组成,结构见图 52-3。电解银回收机的阴极回收圆筒由电动机带动旋转,阴极圆筒面积选择为阳极面积的 2/5,两极间距 50 ~ 66 mm。主要技术指标:主机长 × 宽 × 高为 300 mm × 300 mm × 750 mm,质量为 25 kg,额定处理容量为 16.68 L,阴极转速为 800 r/min、电机功率为 60 ~ 80 W,直流电压为 1 ~ 10 V、电流为 1 ~ 15 A,总耗电小于 1 kW · h/h,提银速率为 10 ~ 15 g/h,银直收率为 90% ~ 95%,总回收率为 96%。

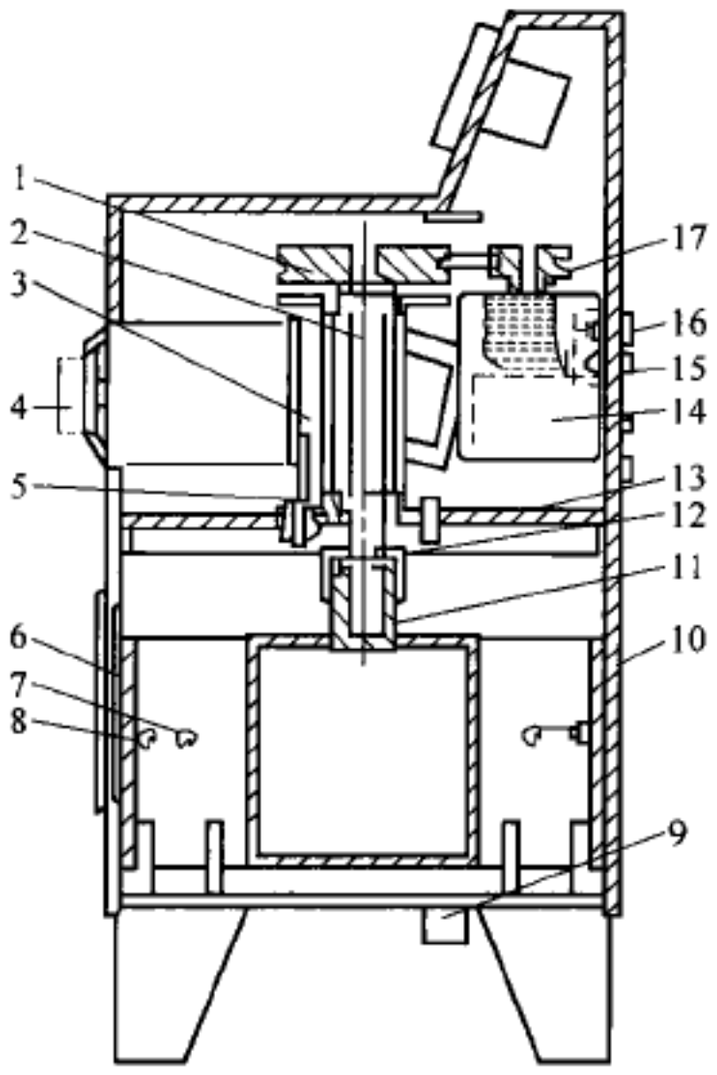


图 52-3 废定影液白银回收装置

1—并紧螺母;2—主轴;3—轴承座;4—调压器;5—调压器支架;6—窥视孔;7—极板连接螺丝;8—连接螺栓;9—排液管;10—阳极板;11—阴极回收筒;12—并紧螺栓;13—连接螺栓;14—电动机;15—变压器;16—整流二极管;17—皮带轮

52.2.3.3 循环电解液电解法

利用废定影液不断循环,在阴阳极之间高速流动起搅拌作用。小型电解装置见图52-4,阴极用不锈钢制成、钟罩状、能垂直振动,阴极内外各有一个石墨阳极;定影液从外阳极和阴极之间流入,经过阴极与内阳极之间,最后从内阳极中心的孔道排出。电解槽容积1.3 L,室温、循环定影液量6.2 L/h,电流密度2~8 A/dm^2电沉积,银回收率大于98.5%;每台设备生产能力为52~181 g/L。一种新型快速白银回收机,将现有设备的一个阳极改为两个阳极;回收机的进水口、出水口安装成与桶壁呈23°角相切,使废液从下部进水口沿切线螺旋流动上升,从上部出水口排出,减少银离子浓差极化,使银的提取速度加快。如果处理定影液的数量大,可回收的银量多,则可采用可控硅或硅整流器供电的电解槽电解。

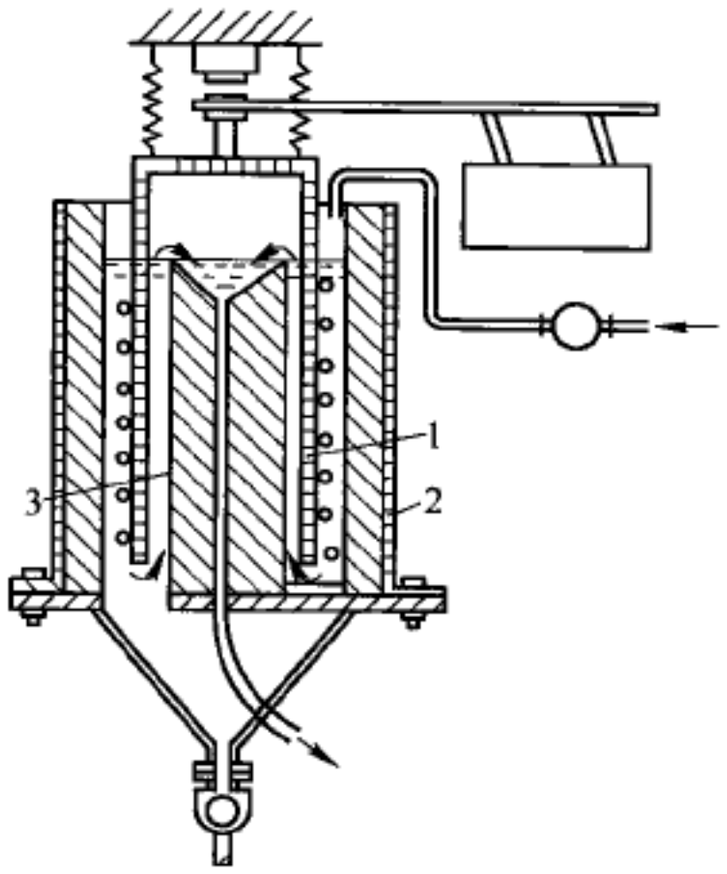


图52-4 钟罩式电解槽

1—阴极;2—外阳极;3—内阳极

中国某电影制片厂自1974年以来,使用电沉积设备从定影液中提银。经电沉积3~4 h(定影液中银质量浓度3~4 g/L)或5~6 h(定影液中银质量浓度5~6 g/L)后,溶液中银质量浓度降至0.5~0.7 g/L,返回洗印车间使用。银回收率95.76%,电解银纯度90%~93%,电流效率72.51%,回收1 t银耗电4100~4700 kW·h。还有一种由上下塑料箱体,交、直流电源、定时计数器、贮液室、循环室、泵、提银装置等组成的白银回收药液再生机。

52.2.3.4 混合结构的电解提银机

混合结构的电解提银机是将旋转阴极、电解液循环合为一体的废定影液白银回收装置。除具有壳体、控制部分、电解槽及其阳极外,还同时安装了可控旋转阴极和涡流电解必需的循环泵,并在电解槽上设有与循环泵相通的按一定切角安装的入水孔和溢流孔。工作时,废定影液由循环泵打入,沿切线方向由入水孔进入电解槽内,在阴、阳极之间螺旋式上升,然后从槽上方的溢出孔流回储液槽;同时,阴极以规定速度反向旋转,以与废定影液充分接触。此装置可根据不同情况选择,调节旋转阴极转速和定影液的循环速度,使电解效率和银回收率都相应提高。样机实测结果表明,电解过程中无硫化银沉淀产生,回收银速度可达100 g/h,回收率99.9%~100%,电流效率大于40 g/(A·h),电解银纯度大于99.9%。

52.2.4 其他回收方法

52.2.4.1 离子交换法

可用强碱性阴离子交换树脂、弱碱性阴离子交换树脂、阳离子交换树脂。强碱性阴离子交换树脂IRA-400和弱碱性阴离子交换剂IRA-68都可满意地从定影液中回收银。一般认为适合于处理Ag的质量浓度小于0.5 g/L的废液,若Ag的质量浓度大于0.5 g/L应优先考虑电解法。国产阴离子交换树脂中370型吸附容量(每毫升树脂可吸附22 mgAg)较高。用强碱性阴离子交换树脂从洗相水中吸附银后(银残留量不大于1 mg/L),以25%的NaCl水溶液洗脱树脂上的银,洗脱液通过装铁棉的容器回收银。由于离子交换法交换率高、处理

装置简单、可连续进行、树脂易再生，而广泛应用于从含银较低的废液中回收银。

52.2.4.2 吸附法

用生产化学纤维中间产品的黏胶废料——纤维黄原酸钠的碱性溶液，从废定影液中吸附回收银。当溶液中银质量浓度为 2.84 g/L、pH = 7 时，V(黏胶)：V(定影液) = 1：10，室温下静态吸附 24 h，银回收率可达 100%。含硫化纤维素的纤维，可从碱性定影液中回收 93% ~99% 的银。吸附银的纤维在 300 ~500℃焚烧，可获得 21% Ag 的灰分。

52.2.4.3 还原糖溶液法

一种用有机物还原液回收白银的新方法是先用酒石酸(批量大时可用价格较低的草酸)和蔗糖作用制得还原糖溶液，然后用于还原废定影液中的银。主要优点是不会使碳、硅、铁、铝、铜、铅、锑等混入银粉中，使银纯度较高(大于 99%)，银的回收率大于 95%，且操作及其后续处理均简便易行。

52.2.4.4 添加剂再生法

加入一种多元成分的添加剂再生彩色扩印药液，经加温搅拌，溶解均匀后，即可上彩色扩印机反复使用，成本仅为新药液的 1/3 ~2/5。

52.2.5 从废水中回收微量银

感光材料厂等企业产生的大量含银废水(银质量浓度为 0.008 ~1 g/L)，直接排放不仅流失银，且污染环境。用前述方法回收，经济效益较差。在文献报道不多的方法中，以沉淀法较实用。

52.2.5.1 沉淀法

回收中主要困难是银含量太低、往往沉淀不下来，或难以有效地从溶液中分离，常需加入絮凝剂或用共沉淀的方法回收。例如：将 pH = 7、银质量浓度 0.15 g/L 的废液，在水溶性高分子絮凝物存在下，加入醇酸钠陈化，上清液中银质量浓度可降至 1.90 mg/L，银沉淀率大于 98%。

国内感光胶片厂曾用碱式氯化铝载体水解法处理，银沉淀率较高(大于 99%)，残液透明度好，但试剂较贵，沉渣脱水过滤速度慢，银渣在提纯过程中较难与铝彻底分离。共沉淀法专利采用加入 $FeCl_3$、$Fe(SO_4)_3$ 或聚合硫酸铁溶液中的一种，常温、陈化使微量银沉淀；沉淀用稀硫酸浸出除铁，加入碳酸钠或氢氧化钠，400 ~700℃焙烧，水浸；浸出渣和碳酸钠、硼酸钠、硝酸钠一起熔炼，获得纯银。此方法流程简单、成本低、指标稳定可靠。处理含卤化银(0.008 ~1 g/L)废水(呈乳浊状、明胶等有机成分已发酵，部分卤化银微粒被氧化，水质变黑，发出强烈臭味)，加入三价铁盐作共沉淀剂，NaOH 或 Na_2CO_3 中和、水解生成的氢氧化铁(25℃时，溶度积 $K_{SP} = 2.79 \times 10^{-39}$)表面活性高、吸附能力大，能迅速地互相聚合、陈化及沉降，成为卤化银和氧化银微粒及微量 Ag^+ 的理想吸附剂和载体；亦可用新型、高效的絮凝剂——聚合硫酸铁(PFS)。银沉淀率大于 99%，残液中银质量浓度小于 0.005 g/L，符合工业含银废水排放标准并有利于下一步生化处理；银泥酸浸除铁后，得到银质量分数 14.8% ~15.8% 的银泥，回收率 97.86% ~99.76%；再加入纯碱焙烧、水浸后，配料 1100℃熔炼，银纯度大于 99.9%，渣中 Ag 的质量分数小于 0.2%。全工艺银回收率大于 97%。

52.2.5.2　电沉积法

镀银漂洗水中，银质量浓度一般小于50 mg/L，且多数含有氰根，一般电解法难以回收，可采用多孔电极的固定床粒状阴极反应器处理。以高性能阴极填料（DZ11B）直接电解回收漂洗水中的银，并用活性炭过滤器与固定床粒状阴极反应器构成闭路循环系统来消除氰污染。例如：处理银质量浓度小于50 mg/L的镀银漂洗水，银回收率大于94%，纯度大于97%。回收1 kg银，能量消耗为电解5.5 kW·h、泵75 kW·h，蒸气2.7 t。固定床粒状阴极反应器的结构见图52-5。固定床粒状阴极反应器三级串联运行，全套回收装置的系统流程见图52-6。

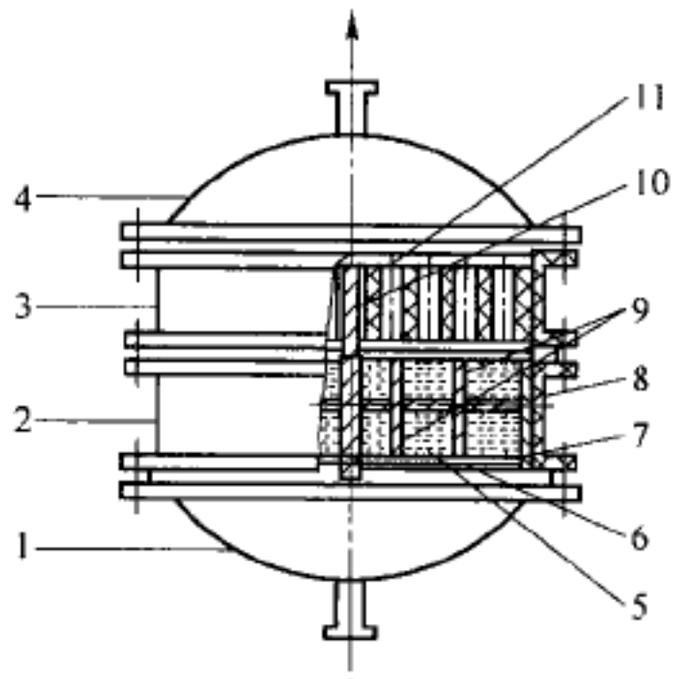


图52-5　固定床粒状阴极反应器的纵向剖面

1—进水段；2—阴极段；3—阳极段；4—出水段；5—DZ11B混合填料；6—不锈钢多孔板（阴极）；7—0.19 mm（90目）不锈钢网；8—不锈钢衬里；9—不锈钢圆筒；10—副电极；11—石墨圆盘（阳极）

漂洗水自漂洗槽流入贮水槽，用泵使漂洗水经流量计、蜂房式过滤器、表面式加热器，进入固定床粒状阴极反应器；回收银后，流出水经活性炭过滤器返回漂洗槽。控制流量150 L/h、温度（40±5）℃、三级电流均为2 A，入口银质量浓度50.4 mg/L、出口降为0.63 mg/L。连续运行25 d，入口平均银质量浓度43.7 mg/L、出口2.5 mg/L，银回收率94%。当反应器阴极上积有相当数量的银后，进行反电解，即按图52-6虚线所示，由固定床粒状阴极反应器7、反电解液贮液槽9构成独立回路，将正常运行的阴极（图52-5中6）作为阳极、反电解电极为负极，原阳极（图52-5中11）闲置。反电解时，用泵将银质量浓度3 g/L的$K[Ag(CN)_2]$反电解液从贮槽打入反应器，当反电解电极有足够银后即可剥离。

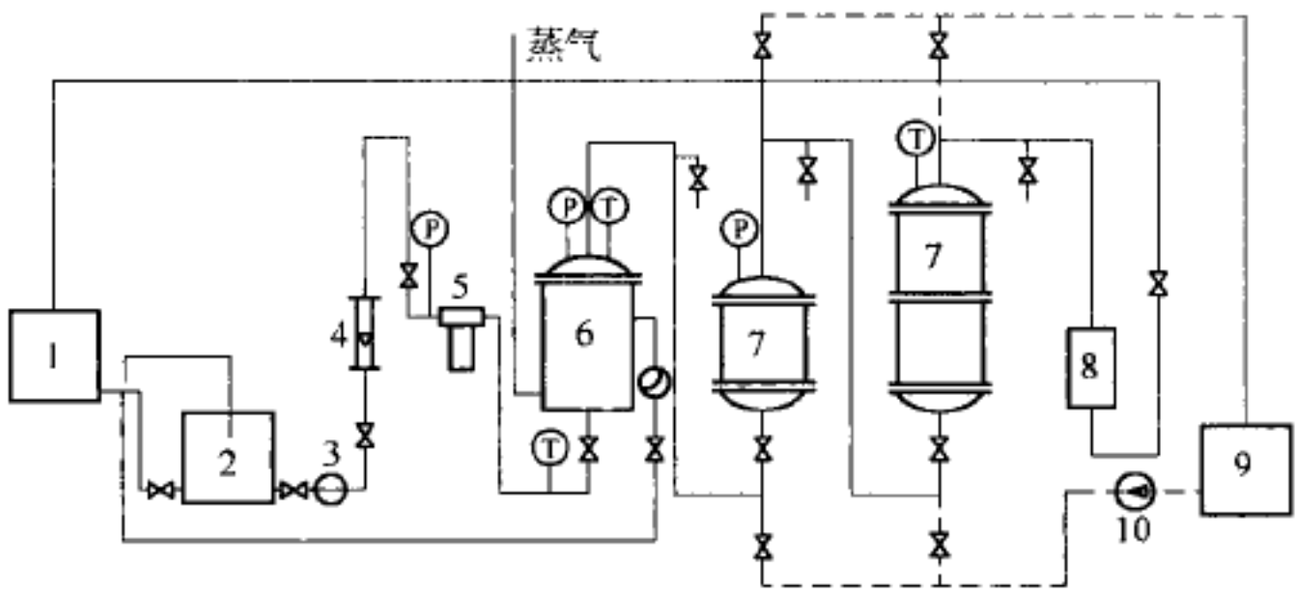


图52-6　银回收装置的闭路循环流程

1—漂洗槽；2—贮水槽；3—泵；4—流量计；5—蜂房式过滤器；6—表面式加热器；7—固定床粒状阴极反应器；8—活性炭过滤器；9—反电解液贮液槽；10—泵；P—压力计；T—温度计

旋转电极可从稀溶液中回收铜或银。废液中银的回收率大于90%，纯度大于99%。板框式固定床电极电解槽采用多层电极的新设计，并通过限流电阻确保电流均匀分布在各片网板上，以电极的垂直往复运动代替电解液流动，从而提供一种带有工作电极面积大、电流和电位分布均匀且传质良好、结构紧凑的电解槽，可用于贵金属回收。

52.2.5.3 其他回收方法

气浮法是将压缩空气通过多孔材料制成扩散气板,产生大量的微小气泡;同时用油酸钠(或氧化石蜡皂)和多丙二醇丁基醚混合液作气浮剂。银化合物沉淀和明胶与气浮剂形成的气泡相碰撞,而浮到液面分离。为加速上浮速度,可加入硫酸铝钾作絮凝剂。处理银质量浓度不大于 100 mg/L 的电影胶片冲洗水,银回收率大于 99%,排出液中银质量浓度小于 0.5 mg/L。电浮选法小型试验可从银质量浓度 0.05 ~ 0.1 g/L 的卤化银废水中回收银(回收率 99%)。还可用固体吸附剂从洗印厂污水中吸附银,洗脱后电沉积回收;处理洗印厂冲洗水(Ag 的质量浓度 5 ~ 10 mg/L)、综合污水(Ag 的质量浓度 1.5 ~ 3.0 mg/L),总回收率大于 99%,尾水中 Ag 的质量浓度约为 0.01 mg/L,产品银锭纯度大于 98%。

工业废液中的痕量贵金属,可用大表面电极电解法回收。例如:用多根碳棒(一般直径为 4 ~ 6 mm)作电极以构成大面积的电极表面,当电极表面积(cm^2)为每小时电解胶片洗印水(Ag 的平均质量浓度为 50 mg/L)洗水量(L)的 2500 ~ 3000 倍时,银的回收率大于 95%。

52.3 固相感光材料

52.3.1 火法从固相感光材料中回收银

52.3.1.1 焚烧

焚烧是处理废胶片、相纸等含有机基底物料的最简单途径,操作简便、成本低、周期短。据测定国产相纸发热值为 5589 × 4.18 kJ/kg,可供利用。但是,不能回收基底材料,且需配备收尘设备以防止金属损失(主要取决于可避免湍流和扰动的炉床,理想的收尘设备,银回收率一般可达 70% ~ 100%)。通常焚烧法可使银富集约 20 倍。含银灰烬可用熔炼法或湿法处理,其熔炼工艺见图 52-7。表面过塑的彩色相纸,目前不能用湿法,可用此方法回收。

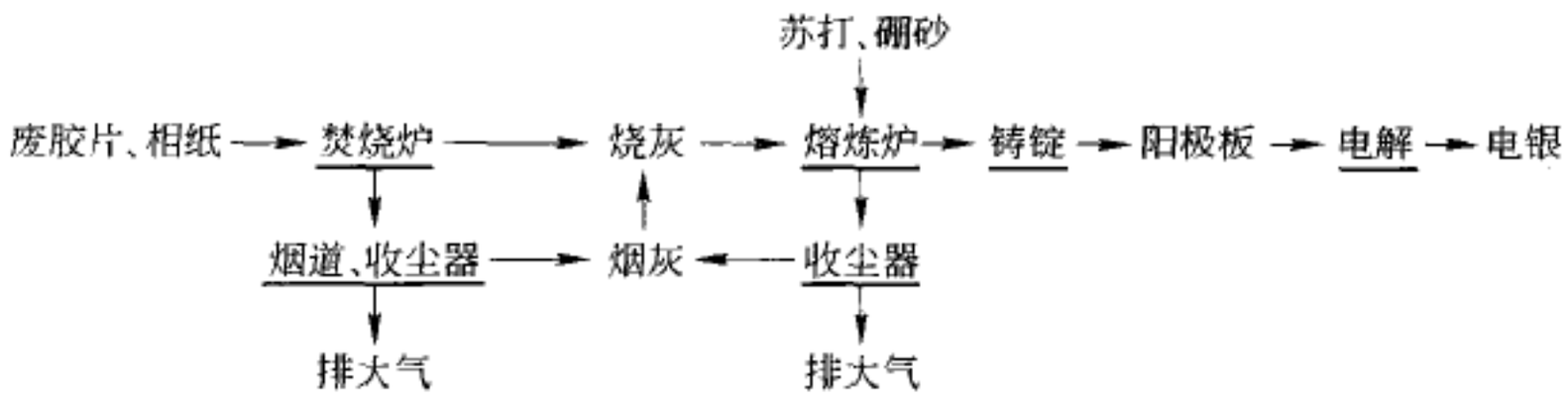


图 52-7 焚烧法回收废胶片、相纸中银的工艺流程

焚烧炉有间歇式、自装料及自动除灰连续式、静态燃烧式等。灰烬中银质量分数为 30% ~ 40%,经球磨、筛分,细粉状部分送精炼工序;大颗粒熔化,铸成阳极,送电解精炼。美国伊斯曼 - 柯达公司设计了一种大型焚化炉,每小时可处理 2041 kg 废胶片,银的回收率大于 99%。国内设计的焚烧设备,燃烧温度先控制在 650℃左右,未完全燃烧的烟气补充空气进一步燃烧达 800℃,使有机聚合物深度氧化分解,烟气经收尘捕集,银回收率大于 98%。彩色相纸在燃烧炉中,供给空气缓慢燃烧,并用外加热方式保持炉温在聚合物的分解温度以上,以得到含银灰烬,焚烧温度 800℃时,约有 5% 的银在烟灰中回收。另外,还可将废胶片装在垂直的蒸馏罐中(600 ~ 700℃)分解,得到含银灰渣及可燃气体;把胶片放到熔盐中使之气化,银富集在熔盐中,并得到可燃气体;将胶片在限量的空气中燃烧,得到的气体再在过量的空气中二次燃烧;在非燃烧气氛中加热废弃印刷电路板、胶片、相纸,从 350℃逐步升温

到银的熔点，使之碳化，再分离熔化银及残渣。

52.3.1.2　熔炼

焚烧法所得烧灰和感光材料厂回收的各种银泥，可熔炼得到金属银。一般胶片烧灰中 Ag 的质量分数为 46% ~52%；相纸烧灰含银较低，有的可低至 0.6% ~0.7%。可用电弧炉熔炼法回收银；也可用硝酸溶解，盐酸沉淀，再加碳酸钠（苏打）熔炼，回收银；或者用硝酸溶解后直接电解回收银；在（500 ±5）℃ 煅烧过的胶片灰，可用 4% 苛性钠溶液浸出，热水洗涤后用含 10% H_2O_2 的 0.5 mol/L 硫酸溶液处理浸出渣，2 h 后，91.75% 的银进入溶液。

某厂彩色相纸烧灰中 Ag 的质量分数 22.29%，与银泥（沉淀泥中 Ag 的质量分数为 21.83%）混合，在 1200℃熔炼，直收率 90% ~98%。用中频感应电炉熔炼含银感光废料，由于良好的还原熔炼气氛及熔体剧烈翻腾，银回收率较高（工艺流程见图 52-8）。最佳回收条件为：（1200 ±50）℃熔炼（2.5 ±0.5）h，每炉装相纸灰 37 kg、乳剂泥烧灰 35 kg，配入碳酸钠和硼砂，控制为微碱性渣（硅酸度 $K \leqslant 1$）。经半年的稳定生产，银回收率大于 98%，弃渣中 Ag 的质量分数小于 0.1%。

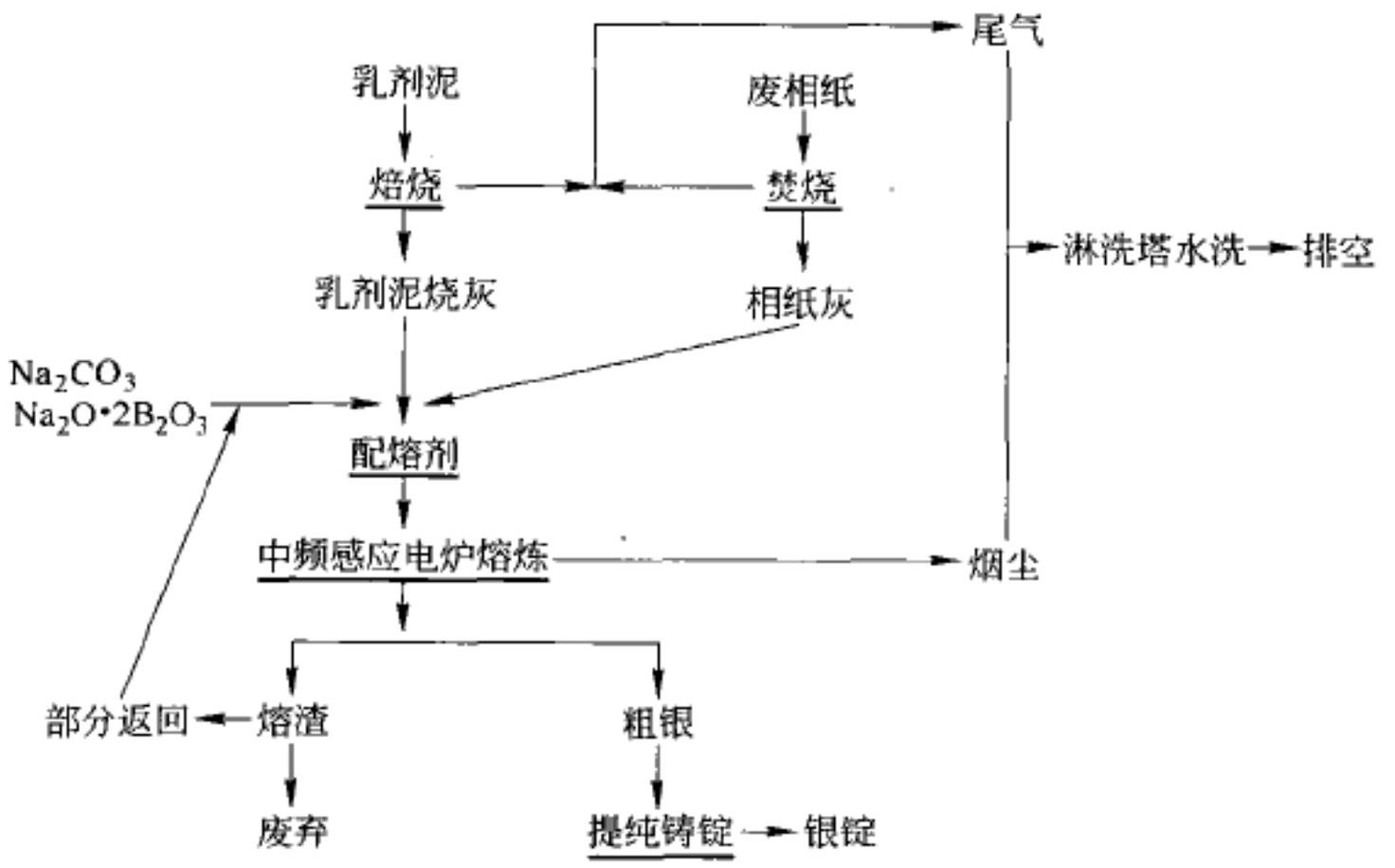


图 52-8　熔炼含银感光废料回收银工艺流程

废乳剂中含有大量有机物，亦常用火法回收，具有工艺短、操作简单、银回收率高等优点，但焙烧产生的有害恶臭废气将污染环境。若从碱金属氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐中，选择至少一种加到含卤化银和黏合剂的乳剂中，干燥，300 ~800℃分解，所得渣熔融，可回收 99% 的银、纯度 99.3%。

52.3.2　湿法从固相感光材料中回收银

湿法主要有三种：（1）溶解胶卷基片，使银以金属或卤化物形式留于沉淀中；（2）溶解银，然后从溶液中回收，亦称溶出法；（3）用试剂使胶卷表面银粒变松，并从基底上脱落下来，亦称剥离法。后两种可基本保持基底不受侵蚀；第一种过程复杂、成本较高、较少采用。

52.3.2.1　碱法

已感光或报废的相纸、胶片可用氢氧化钠破坏乳胶膜，使银沉淀下来。早期小规模回收的操作要点为：

（1）清水浸渍过的废照相软片或相纸放入氢氧化钠溶液中，加热至微沸并用竹棍搅拌，使含银层脱落，静置 2 ~ 3 d，倾滗留下银泥。

（2）银泥加入等体积的 10% NaOH，加热至沸，保持 0.5 h，使残留胶体彻底水解，并使银彻底转为氧化银；降温至 80℃，加入适量甲醛还原。

（3）银粉洗涤、烘干，加入碳酸钠熔铸成银锭。亦可用 4% NaOH 溶液浸泡胶片，过滤得到氧化银，稀硝酸溶解，加入 10% 的氨水，再以 2% 的葡萄糖溶液（或福尔马林、保险粉溶液等还原剂）还原，过滤、洗净、烘干，得到纯度为 99.5% 的银。

用碱溶液处理废 X 光胶片，可以使其中的银从明胶基底层上剥落下来，并沉积在浸出槽的底部。通常浸出时，需添加一定量的凝聚剂和硫化物或氯化物，以促使银的沉降。碱液可选择 2% ~20% 的次氯酸钠、氢氧化钠或碳酸钠等。工艺流程见图 52-9。

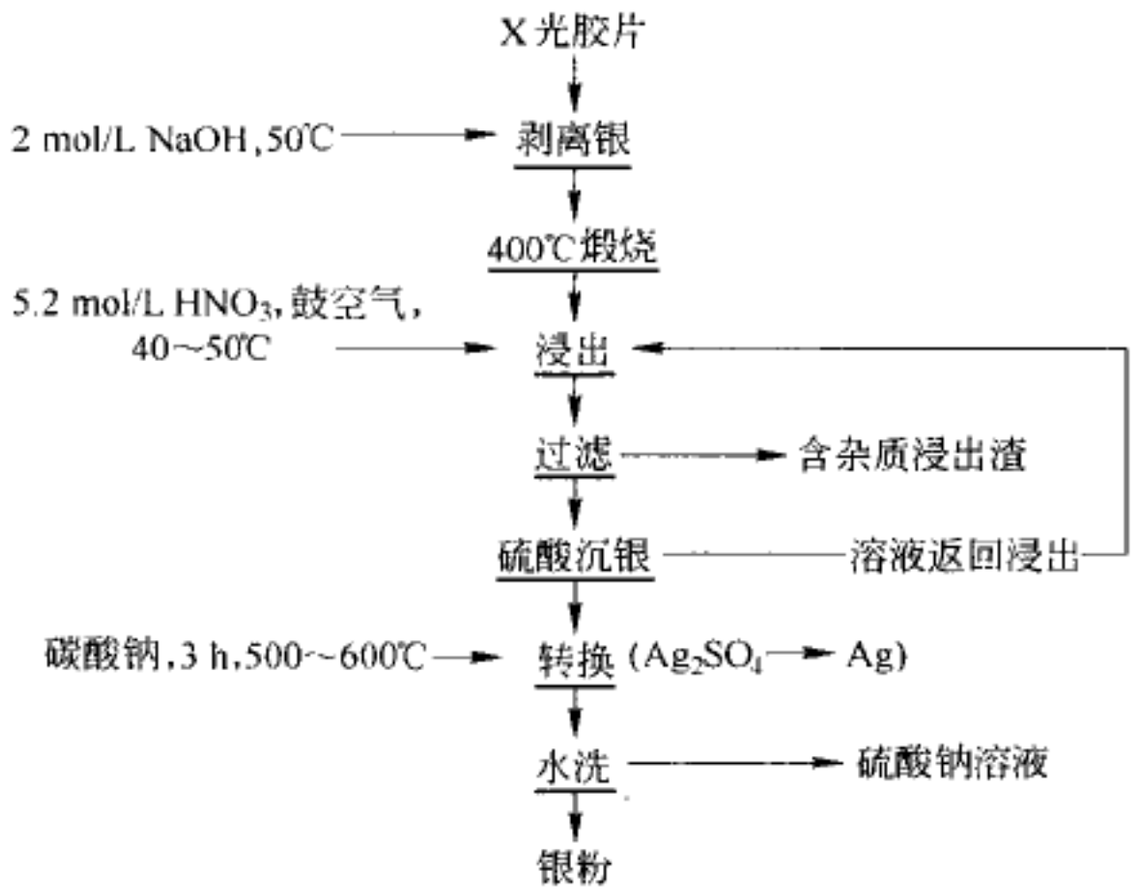


图 52-9 碱法从 X 光胶片上回收银的工艺流程

为加速分离过程，可将粉碎后的感光材料送入反应器，加入脱膜剂（一般用 20% NaOH），60 ~ 110℃搅拌一段时间，使感光层分离；然后，放入一个特制的甩桶，加水强烈搅拌使胶质分离，脱膜后的聚酯质片基迅速进入清洗工序进行清洗；经过清洗，聚酯质片基可用于生产复纺聚酯纤维；而感光层及胶质层，通过烧结处理可回收其中的银。用此方法脱膜，约 20 min 即可使胶膜清除干净，且可实现半连续作业。

52.3.2.2 酶法

酶溶脱法是利用蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、阮酶等微生物使胶片涂层或乳剂的主要成分明胶降解破坏，生成可溶性的肽及氨基酸从基片上脱落，并使其中的卤化银沉淀。由于乳剂中的银颗粒极其细小，须加凝聚剂以加速银的沉降。

A 酶解法回收含银感光乳剂及胶卷中的银

废含银感光乳剂及可以回收基片的胶卷，宜用酶解法处理。回收试验确定最佳操作条件为：温度小于 55℃，液固比为：乳剂 3∶1、胶片 10∶1，时间 4 ~ 5 h，脱胶酶最佳 pH 值为 4 ~ 5、中性酶最佳 pH 值为 6.5 ~ 7.5、脱氢酶最佳 pH 值为 8.5 ~ 9，银的直收率大于 99%。

B 蛋白酶洗脱

通常 pH 值为 8.0 ~ 10.0 酶利用率最高，最适宜温度为 50 ~ 60℃。操作要点：

（1）未曝光的废胶片，直接用蛋白酶洗脱；已曝光的胶片，可在重铬酸盐存在下用盐酸处理，使胶片上的银转化为氯化银，再用蛋白酶洗脱；银回收率近 99%；废片基可处理后重新利用。

（2）硫代硫酸钠、亚硫酸钠和冰醋酸混合液浸出银泥，银浸出率达 99.95%。

（3）浸出液在强化循环电解液的密封式提银机中电解回收银，排出液中银质量浓度 0.76 g/L，可返回浸出银泥；电解总回收率大于 99%。

从固相感光材料回收银的专利，采用蛋白酶溶脱含银乳剂层，沉降及分离银泥；银泥焙烧及焙烧渣水浸；水浸渣熔炼得到纯银。实施试料为废 X 光胶片和油彩正片，产品银纯度 99.9% ~99.99%，直收率 97% ~99.7%，总收率近 100%。

含银固体废料经整理、切碎、加酶（碱性蛋白酶，pH = 8 ~ 10）处理后，纸基进入活性疏松工序（加入高分子聚合物的水解产物将纸基疏松处理后打浆，并将纸纤维与聚乙烯分离），然后加药剂絮凝沉淀；沉淀物直接或银泥熔炼铸锭得到纯银产品。回收的纸浆及聚乙烯的价值约为回收银的 2 倍。

C　酶解法回收 X 光胶片中的银

天津感光材料公司生产的废 X 光胶片，Ag 的质量分数为 2.31% ~2.61%（单面）及 4.21%（双面），以 AgBr 为主，还有大量明胶、有机物及无机盐等。处理工艺流程见图 52-10。

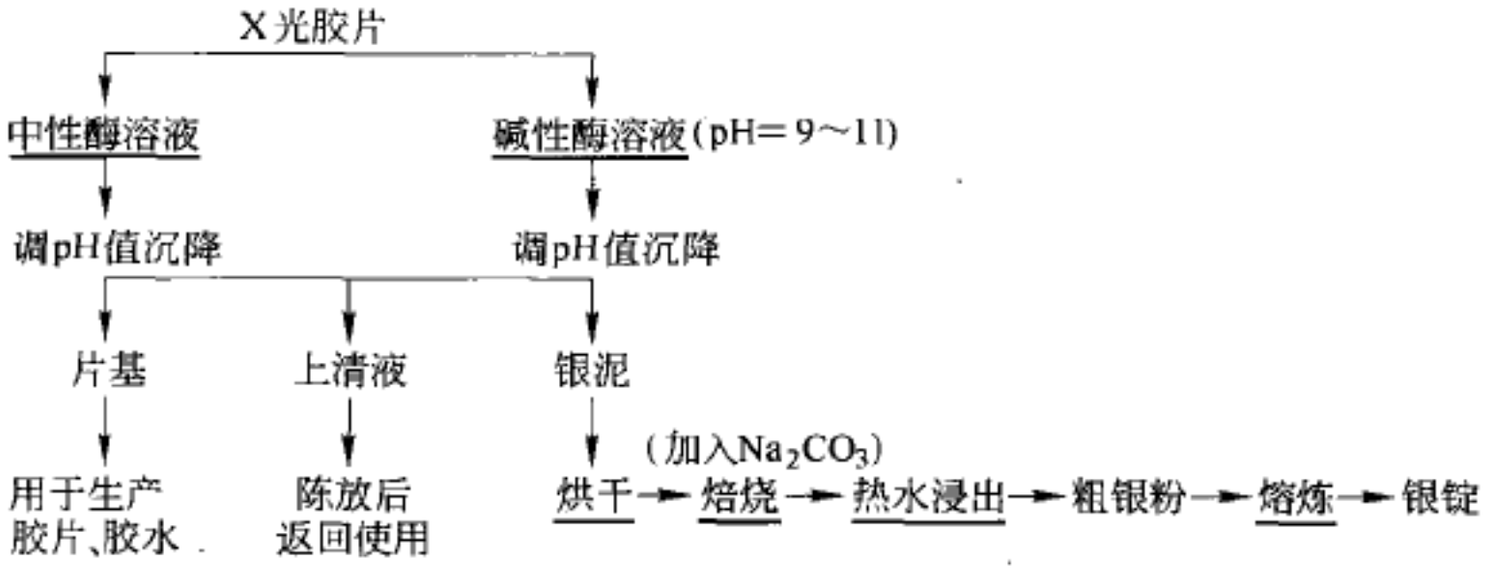


图 52-10　用酶溶脱工艺从废 X 光胶片中回收银流程

选用的中性、碱性蛋白酶活性分别为 5 万及 8 万活力单位。扩大试验共处理胶片 320 kg，操作条件为：酶质量浓度为 0.25 g/L，每次用酶液 20 L，胶片 3.3 kg。试验结果：中性酶沉降 pH 值为 2.3 ~2.5，沉降时间小于 15 h，上清液中银平均质量浓度为 0.40 mg/L；碱性酶沉降 pH 值为 2 ~2.2，沉降时间小于 15 h，上清液中银平均质量浓度为 0.17 mg/L。废液达到排放要求，残留在片基上的银约占 0.2%。溶脱 - 沉降工序银回收率 99.8%。银泥过滤、烘干、磨细，银质量分数为 49.26% ~51.61%；配入 Na_2CO_3（摩尔配比不小于 1∶1），在 650 ~700℃ 焙烧 2 h，使卤化银转化为银，回收率近 100%；焙砂水浸，液固比 10∶1、80 ~90℃，NaX（X = Br、Cl、I）溶于水而与粗银分离，浸出液中 Ag 的平均质量浓度为 3 mg/L，放入废水槽陈放即达排放要求。粗银粉（银的质量分数大于 92%）配入适量熔剂（m（苏打）：m（硼砂）=2∶1，总量约为银泥质量的 30%）及造渣剂（如玻璃粉和硝石），在 1050 ~1100℃ 熔炼，银回收率大于 99%，纯度不小于 99.99%。用此工艺处理油彩正片、银溶脱率 99.74%，上清液中银质量浓度为 0.8 mg/L；焙烧 - 浸出，银收率为 99.95%，银转化率为 90.4% ~99.9%，浸液中银质量浓度为 0.1 mg/L；熔炼银收率为 98%，金属银纯度大于 99.95%；全流程银直收率为 97.7%。处理工业废水回收的银泥，熔炼银纯度为 99.98%；废

液中银质量浓度小于 1 mg/L,整个工艺过程银直收率为 98.7%。

D 用酶溶法回收印相纸边中的银

感光材料厂在生产印相纸过程中,要裁剪出大量废的印相纸边。仅柯达中国公司每年就将裁剪出废印相纸边 2000 t。国内曾采用焚烧法回收,银回收率仅 92% 左右。采用全湿法处理印相纸边,可综合回收白银、纸基、塑膜,效果良好。处理 1 t 相纸,一般可回收银 1695 g(回收率为 97.42%,产品中 Ag 的质量分数为 99.63%),羧甲基纤维素 1.22 t,聚乙烯膜 170 kg。工艺核心是采用蛋白酶将明胶分解成可溶性肽和氨基酸,银从塑纸基上脱落;纸塑分离并有效利用是此方法获得经济效益的关键。每处理 1 t 印相纸消耗烧碱(30%)2.2 t,乙醇 1.0 t,氯乙酸 0.8 t;银洗脱率 99.30%,银泥浸出率 98.60%,银还原回收率 99.50%,总回收率 97.42%,较焚烧法高 5%;银一次铸锭品位达 99.63%。

52.3.2.3 其他湿法处理

还有一些湿法工艺可供选用,但其效果不如碱法和酶法。如用稀硫酸加温至 50℃以上,溶脱含银 0.0155 g/kg 的 X 光胶片,银回收率达 99%。稀硫酸洗脱含银乳剂层的专利,处理废彩色感光材料(废胶片中银质量分数近 1%,废乳剂中银质量分数为 1.58% ~ 6.00%)效果良好,回收率大于 98%。亦可用碳酸钠焙烧、酸性硫脲浸出、铁置换、酸洗处理废感光材料沉淀银泥(Ag 的质量分数 36% ~39%),银粉纯度 99.95%,回收率大于 99%。某电影制片厂污水池的稀泥中 Ag 的质量分数为 0.1%,用硝酸浸出处理,银直收率大于 95%,总回收率大于 97%,金属银锭纯度大于 99%。另外,还可用乙酸溶液在 32 ~38℃,处理剪碎的胶片,然后用电解法从处理液中回收银;或用 $(NH_2)CO \cdot HNO_3$ 溶液脱银。

其他湿法有:

(1) 在盐酸或溴酸的水溶液中加入重铬酸钾催化,硫代硫酸钠溶解切碎的胶片中的银,然后电沉积提银。

(2) 用芳基醚、苯酮醚和二羧醋酯等有机溶剂溶解碎胶片,获得金属银和卤化银沉淀,搅拌浸出、电沉积提银。

(3) 在 15% ~20% 的硝酸脲溶液中,使胶片上的银粒脱落,过滤、洗涤、烘干、熔炼,得到纯度大于 99% 的银,胶片可重新利用。

(4) 受热膨胀法。

(5) 靠破碎、高速搅拌等的摩擦作用,使银层从胶片表面剥落,片基可得到回收的工艺已有工业设备,按闭路循环自动进行。

52.4 银及其合金废料

52.4.1 预处理及简单再生工艺

废件、钱币、金属屑、切片、切边等金属形态的高品位废料,为了使物料成分均匀、便于取样分析,或处理成为进一步加工的金属锭、阳极或细粒,可进行简单再熔炼。一般多在石墨(黏土)坩埚内,用电阻炉或坩埚炉熔炼。通常浇铸到生铁铸模(模壁应涂以石墨或白垩)中,如需制粒,则将熔融金属呈细流状(直径约 5 ~6 mm)注入水中。只含有少量杂质的物料,可在熔炼时加入熔剂、氧化剂等使杂质造渣,所得纯银即可返回使用。铜质量分数为 2% ~50% 的银铜合金,850 ~1200℃熔化,吹入含氧气体,加碱等熔剂使铜氧化、造渣,银铸

成阳极，电解精炼得到 99.99% 电解银。

在设备、器件等废品中的含银零部件，往往需要用机械、人工等多种方法折卸下来，再集中回收；废催化剂及其他含银废料则需进行分类，以便分别回收。

52.4.2　无机溶剂溶解法

银及合金废料的再生回收，一般是先将废料全部或部分溶解，然后再从溶液或不溶渣中回收。银能溶解于硝酸、热的浓硫酸等多种溶剂，生成可溶性的硫酸盐和硝酸盐，常用于从废料中浸出回收银，并与其他不溶解的贵金属分离。

52.4.2.1　硫酸溶解分离银

银可溶解于煮沸的浓硫酸中，而银合金中的金和铂族金属（钯除外）不溶解。用于溶解的合金，其金及铂族金属与银的质量比应小于 1∶4。用热浓硫酸溶解约需 8 ~ 12 h，结束后加水稀释使硫酸银不致结晶（硫酸银在冷水中难溶，100 g 水溶液中，20℃仅溶解 0.79 g，而 60℃则可溶解 1.14 g），沉淀用浓硫酸再次处理，直到银溶解完全。倾出溶液后，沉淀用 25% 硫酸冲洗多次，洗水和溶液合并。含银溶液转入衬铅槽中，用水稀释、冷却结晶析出 $AgSO_4$，经分离、洗涤、铁屑还原、熔化并铸锭。硫酸银溶液如果不含钯，还可用铜置换；当含钯时，可加入食盐使银从溶液中析出，再处理。当硫酸不溶渣不含铂族金属而含金时，可加入适量氧化剂和熔剂熔炼得到纯金（99.6% ~99.9%）；但是当含铅较高时不宜采用。工艺流程见图 52-11。

52.4.2.2　硝酸溶解回收银

硝酸溶解法是从废料中回收银的最常用方法之一。此方法不仅银回收率高，且可与金及除钯以外的铂族金属分离。

（1）稀 HNO_3 溶解回收 Ag - Au 合金废料中的银。当 Ag - Au 合金中银质量分数不小于 75% 时，可以直接将合金加工成薄片，用 8% HNO_3 溶解银，并与金分离；滤液用 NaCl 或 HCl 沉淀析出 AgCl，以 Fe 或 Zn 置换得到银粉，洗净、干燥后熔铸成锭；不溶残渣回收金。工艺流程见图 52-12。

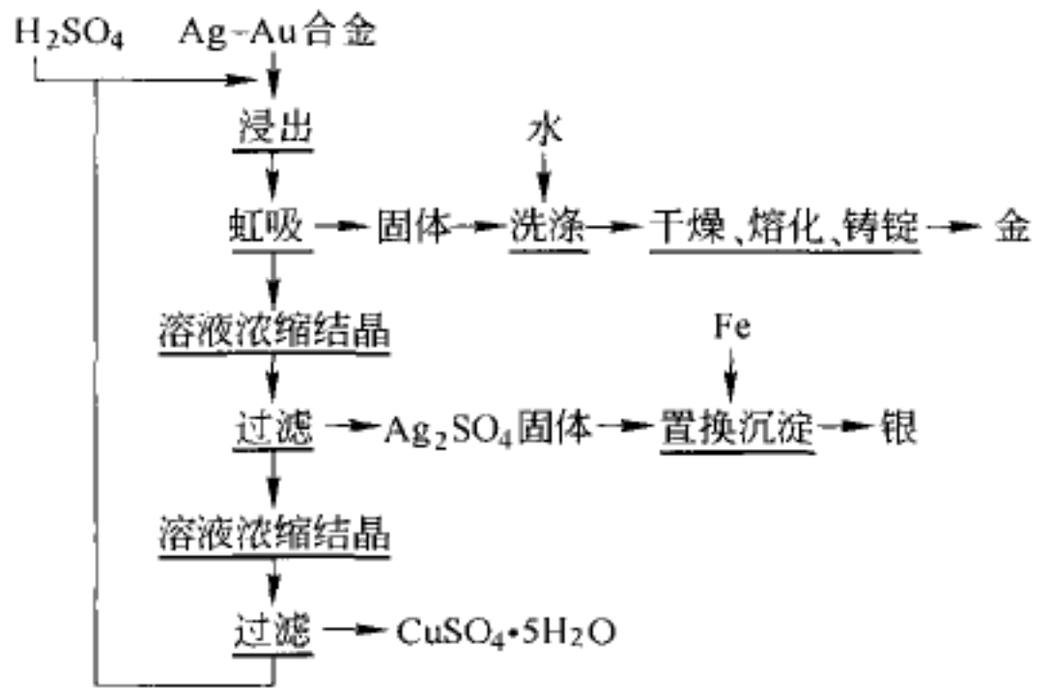


图 52-11　硫酸溶解法处理 Ag - Au 合金

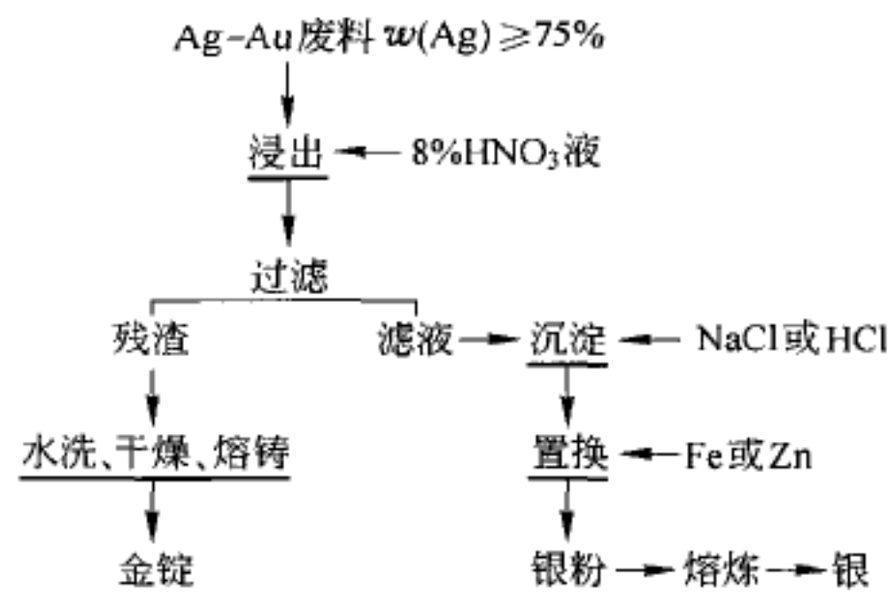


图 52-12　硝酸法处理 Ag - Au 合金工艺流程

（2）银钨合金中银的再生回收。用硝酸浸出，不溶残渣回收钨；滤液用水合肼还原，先后用水、1∶1 HCl、去离子水洗净；烘干为成品银。

（3）硝酸溶解回收银焊料、触点等废料中的银。工艺流程见图52-13。

（4）AgCu28合金废料中用硝酸溶解银，加入氯化钠沉淀、水合肼还原得到银粉。工艺流程见图52-14。此工艺流程的改进一：1）硝酸连续分次加入溶解以减少酸耗；2）蒸发浓缩，控制以银质量浓度最高，而冷却时硝酸铜又不结晶；3）结晶母液用NaCl沉淀银，氨－肼还原得银粉；沉淀银后，溶液加入Na_2CO_3使铜呈$Cu(OH)_2$回收。该工艺也适用于Ag的质量分数大于70%的其他银合金。改进二：硝酸溶解液先调节pH值，除去易水解的杂质，浓缩结晶析出$AgNO_3$，再经3次重结晶获得分析纯硝酸银，银直收率65%；结晶母液用盐酸或氯化钠沉银，然后在氨性介质中用水合肼还原得到2号海绵银，银总回收率达99%。

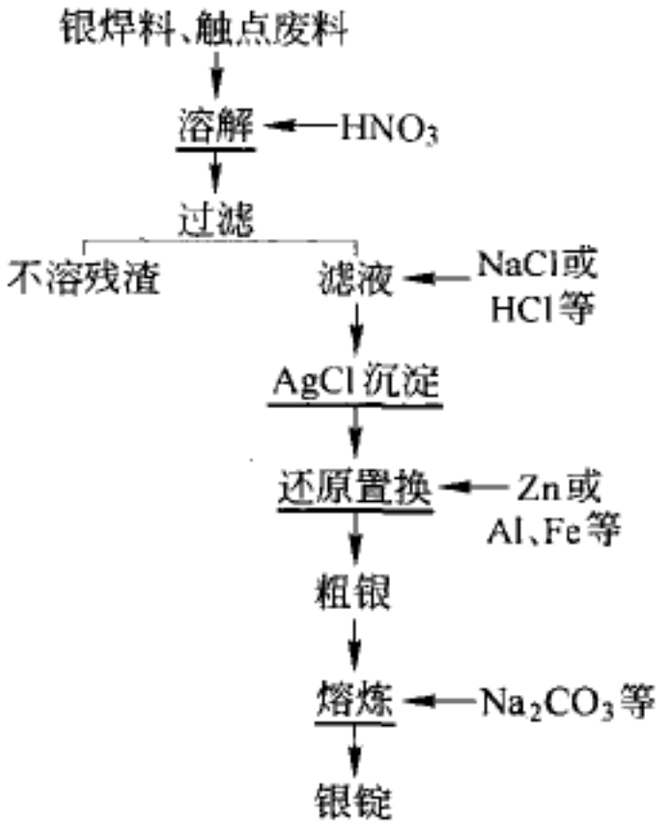


图52-13 硝酸法从银焊料和含银废触点中再生回收银的工艺流程

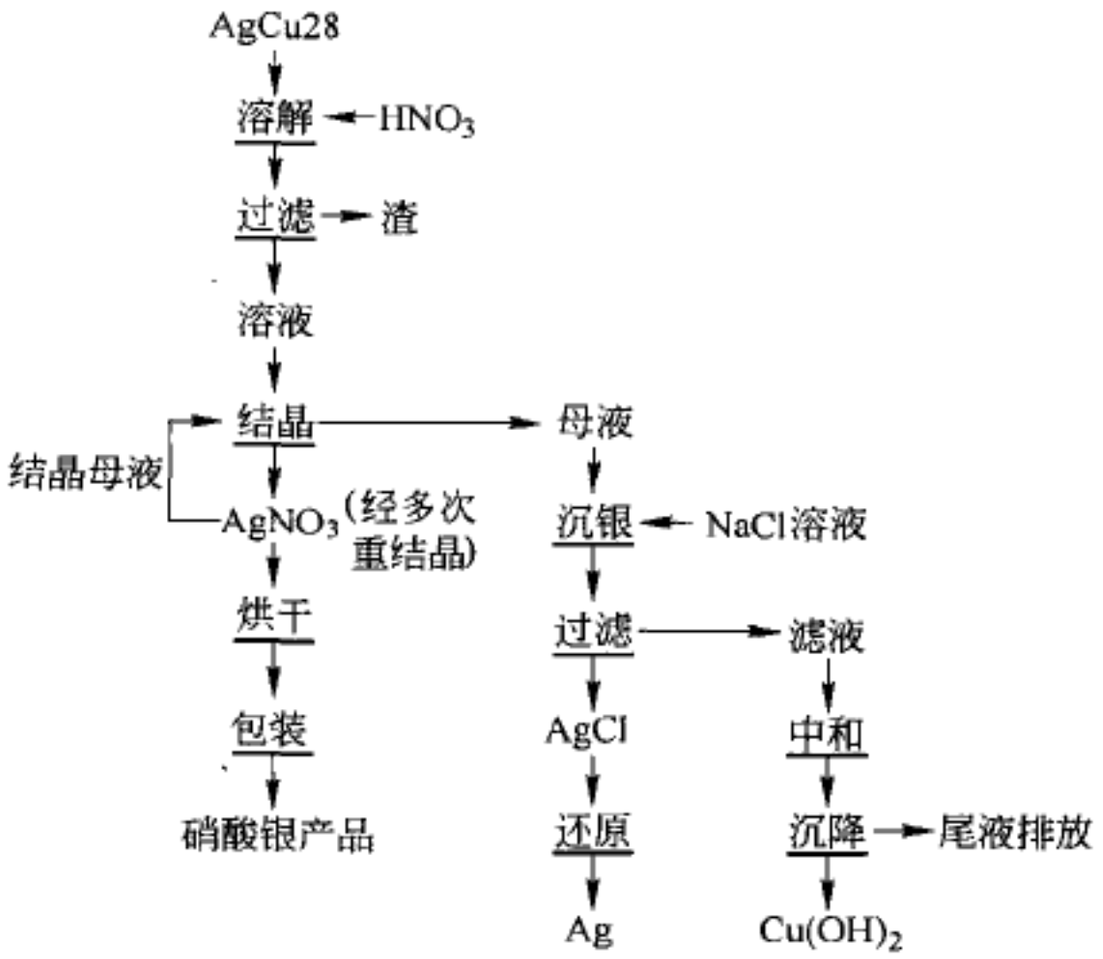


图52-14 AgCu28废料回收工艺流程

（5）硝酸溶解回收56AgCuZnSn合金废料中的银，电沉积。银直收率为93.94%～95%，水解沉淀中的银以AgCl状态回收，银的总回收率为97.86%～98.33%。

52.4.2.3 硝酸溶解钯、银、金、镍合金废料

PdAg23、PdAg25、PdAg30、PdAgAu25－5、PdAgAuNi23－3－0.3、PdAgAuNi23－3－1等合金废料，可先用硝酸溶解法处理，再分别回收其他有价金属，典型工艺流程见图52-15。合金废料用汽油洗涤、碱水

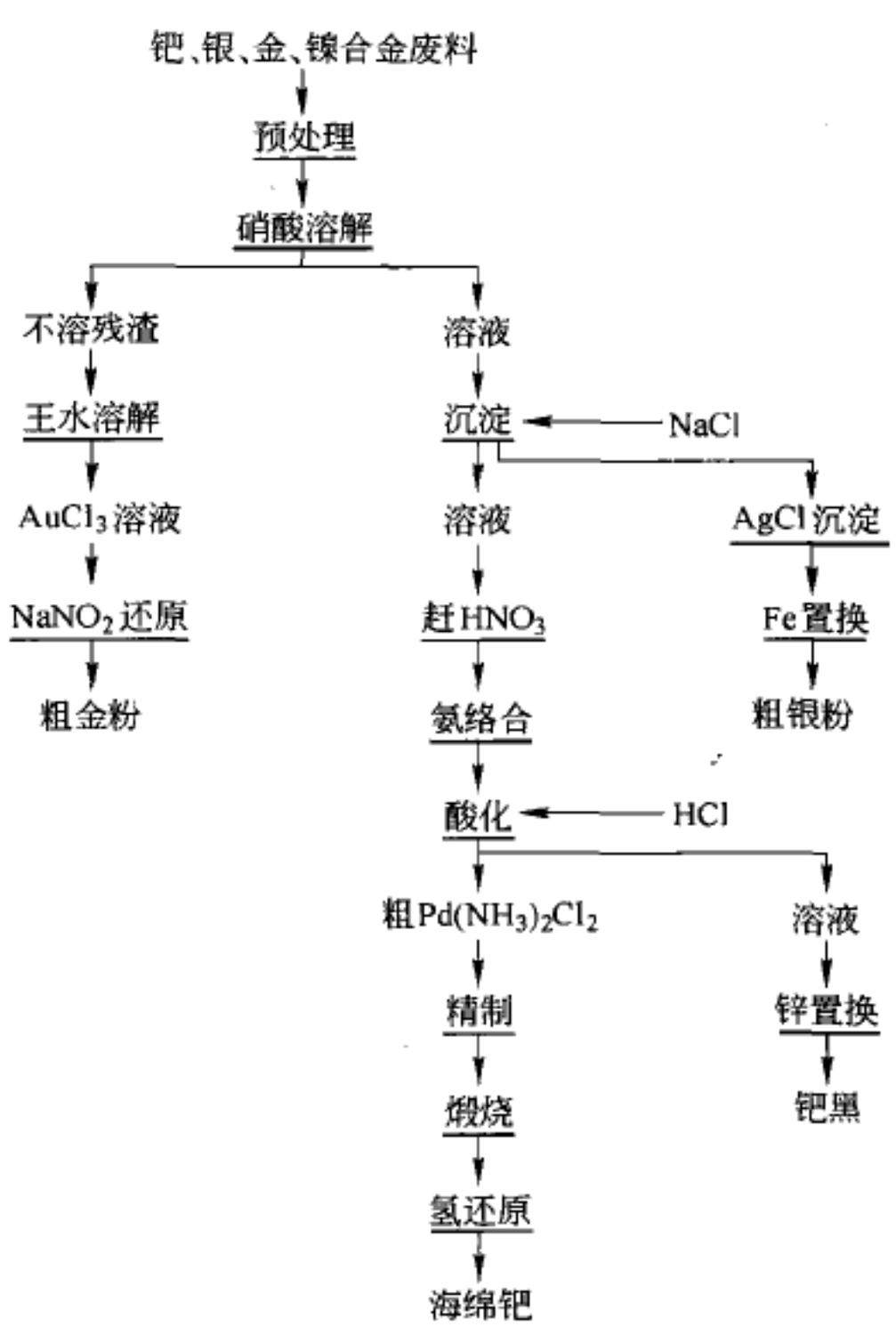


图52-15 PdAgAuNi合金废料回收工艺流程

煮沸、除去表面油污。由于氧化钯不溶解于硝酸，必要时可用氢还原预处理。合金中的金不溶解于硝酸而留在残渣中，钯、银、镍和其他贱金属与硝酸作用生成硝酸盐进入溶液，同时有部分亚硝基化合物生成。硝酸与合金开始接触时反应激烈，故硝酸应分数次加入。待反应缓慢时，加热煮沸，以加速反应的进行。

52.4.3 电化学溶解法

电化学溶解法是将被处理的物料作为阳极，在电解槽中通直流（或交流）电溶解，分为直流电化学溶解法和交流电化学溶解法。金属及合金的溶解速度取决于电流密度、电极有效面积、电解质溶液的种类及浓度、电极间距离，以及一系列其他因素（如温度、电极形状等）。

52.4.3.1 电化学溶解法处理货币废料

电化学溶解法处理货币废料主要包括废料预处理、熔铸阳极（亦可装在阳极筐中直接电化学溶解）、电解及辅助回收等工序。一个处理货币合金的工厂，采用此方法使贵、贱金属都得到充分回收利用，电解产出的不溶残极银质量分数约 96%。工艺流程见图 52-16。研究表明，要获得好的分离及回收结果应控制阳极含银量，因为当 Ag 的质量分数大于 25% 时，电化学溶解时会出现银溶解现象；但若 Ag 的质量分数小于 10%，则残极强度差，易破碎。

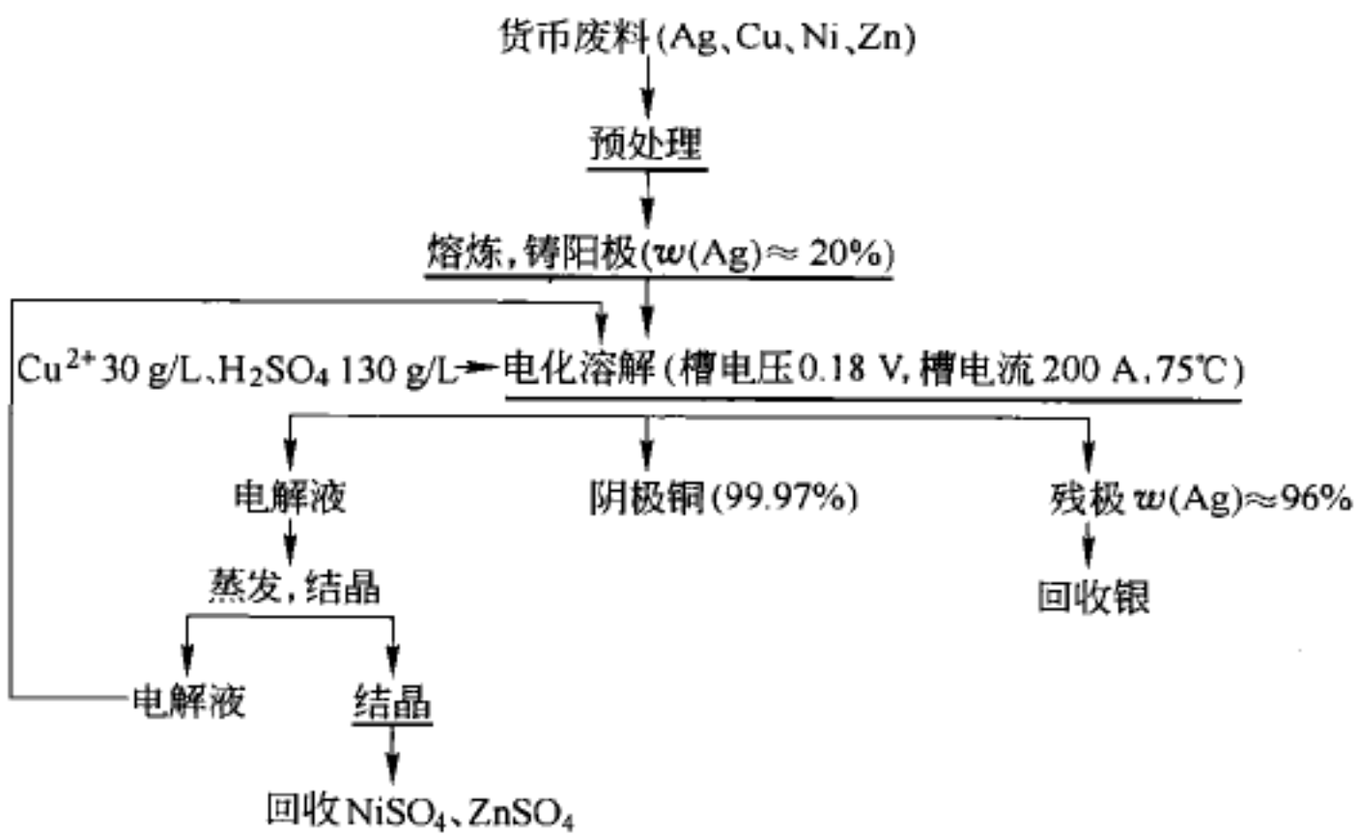


图 52-16 电化学溶解法处理货币废料流程

52.4.3.2 电化学溶解法从 Ag－W 合金中回收银

对于难以熔铸的高熔点合金废料，可将废料直接装入金属阳极筐中，用钛板作导电板进行电解。例如：处理 Ag－W 合金（Ag 的质量分数为 30% ~50%），过去常用硝酸溶解银，与不溶解的钨分离，然后在溶液中回收银；但溶解过程中产生大量的 NO_2 有毒气体，污染环境、危害人体健康。采用电化学溶解银废料，电解液主要为 HNO_3，银溶解在电解液中，再用常规方法回收，但在实际操作中仍会产生少量的 NO 和 NO_2 气体，银回收过程较复杂，对设备防腐要求也较高。改用以 $S_2O_3^{2-}$ －$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 为主的电解液体系，可从合金中一步得到较高质量的金属银，且工艺简单、电解效率高、不产生污染和腐蚀。电解条件为：槽电压

0.24 V(电流效率大于 97%,阴极 Ag 的品位 99.24%),电流密度 60 ~ 100 A/m^2(电流效率 97.3% ~98%);极间距 5 cm(电流效率 97.3%);Ag 的质量浓度为 30 ~ 45 g/L(电流效率 97.30% ~97.76%,阴极银品位 99.33% ~99.69%);$Na_2S_2O_3$ 质量浓度保持在 240 g/L。可以直接从 Ag - W 合金废料中,回收得到纯度大于 99% 的银,阴极效率在 97% 以上,并可消除电解过程中的气体污染。

52.5 其他含银固体废料

其他含银固体废料,或是品位较低,或与大量贱金属、造渣成分和废弃物共存;或是多种废料混存、难以分类,且有的来源分散、供给不稳定;因而再生回收的难度较大。其中,含银废催化剂成分较为简单,且多属于工业规模应用,同类物料数量较大、用户较为集中,废料相对易于收集、分类,因此已经形成了一些行之有效的回收工艺流程。

52.5.1 废催化剂

52.5.1.1 硝酸浸出回收废催化剂中的银

载体催化剂中,银活性组分含量较少,且呈高度分散的微粒金属态、集中分布在载体表面,易溶解于硝酸,因而优先考虑用硝酸选择性溶解回收银的方法。

生产甲醛用的银/沸石催化剂,早期就是用硝酸溶解回收。化纤生产用银质量分数为 14% 的催化剂(载体为 Al_2O_3 和 SiO_2)用硝酸两次浸出,浸出渣中银质量分数可降至 1% 左右,破碎至 0.991 ~ 0.833 mm(16 ~ 20 目),再用硝酸浸出,浸出率为 95.88% ~96.20%,浸渣中残留银为 500 ~ 600 g/t。

银质量分数为 10% ~20% 的废催化剂(载体:主要由 $\alpha - Al_2O_3$ 及少量 SiO_2 制成的带大量微孔的小球或小圆柱体),用稀硝酸浸出、氨 - 肼还原回收银。工艺见图 52-17。以 Ag 的质量分数为 17.23% 的废催化剂为例,考察了对 Ag 浸出率产生影响的主要因素,选定的最佳浸出条件为:反应及恒温时间 70 min,85℃,酸用量为理论量的 1.2 倍,液固比 4∶1;取 4 组样品对照试验,银浸出率分别为:98.46%、98.57%、99.92%、99.96%,平均为 99.23%。氨 - 肼还原氯化银的反应式为:

$$4AgCl + N_2H_4 \cdot H_2O + 4NH_3 \cdot H_2O = 4Ag\downarrow + N_2\uparrow + 4NH_4Cl + 5H_2O$$

AgCl 沉淀先用水浆化,氨水调节 pH >9,边搅拌边加入 50% 的水合肼,直至反应完全,灰白色海绵银粉易于过滤,银还原率可达 99.9%。溶液中过剩的水合肼可返回再生。海绵银粉干燥后放入坩埚,1000 ~ 1100℃熔化铸锭,纯度不小于 99.95%。全工艺银的直收率为 98.6%。

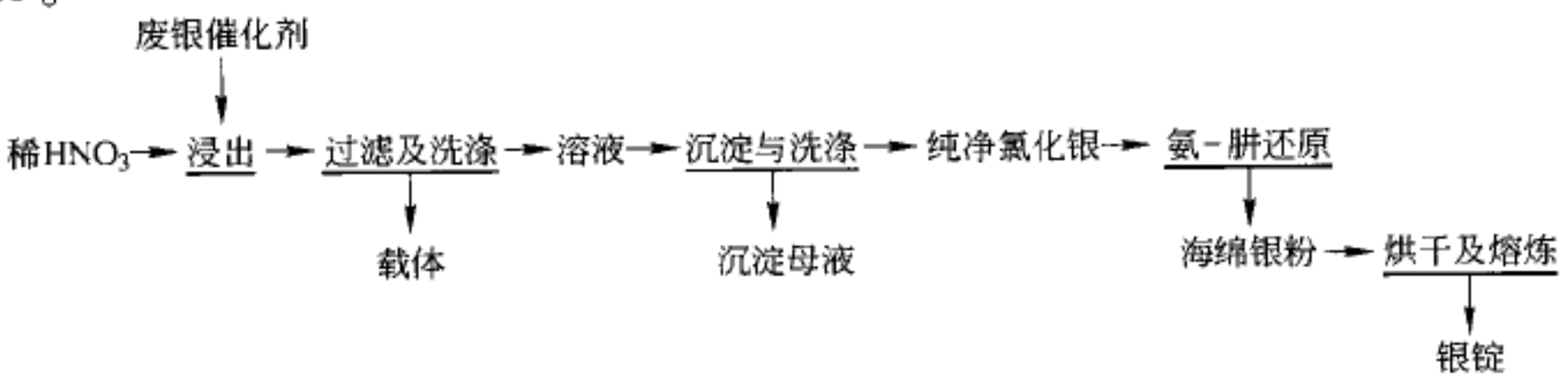


图 52-17 稀硝酸浸出——氨 - 肼还原回收银工艺流程

52.5.1.2 氨浸法回收废催化剂浸出渣中的银

用于化纤工业 Ag 的质量分数为 14% 的废催化剂，经硝酸浸出回收后 Ag 的质量分数仍为 1% 左右。催化剂载体为 Al_2O_3 和 SiO_2，破碎至 0.991 ~ 0.833 mm(16 ~ 20 目)，硝酸浸出，浸出率 95.88% ~ 96.20%，但残渣仍有 Ag500 ~ 600 g/t，需要回收。若继续用 HNO_3 浸出，则需要进一步破碎，不仅增加费用且过滤困难。鉴于原浸出渣中，残留的银主要是银离子和硝酸银，可用氨浸工艺处理，使之形成稳定的 $[Ag(NH_3)_2]^+$，试验用浸出渣中 Ag 的质量分数为 1.49%，破碎至 0.991 ~ 0.833 mm(16 ~ 20 目)，浸出率 98.23% ~ 98.77%，浸出渣中 Ag 降为 182 ~ 263 g/t。氨浸液以还原剂还原得到 99.9% 海绵银，抽滤、洗涤、干燥、熔炼得到 99.9% 银锭。

52.5.1.3 废银/沸石催化剂用火法回收银

甲醛生产用银/沸石催化剂，Ag 的质量分数为 40% 左右。用硝酸浸出法溶解银，并与基本不溶的沸石分离，操作、设备简单，但产生大量 NO_2 气体污染环境，且因大部分银依附在微孔内壁，实际浸出率不高；再加上工业硝酸中的 Cl^- 与 Ag^+ 反应生成 AgCl，附着于沸石表面及孔隙中更难回收。经过纯碱 - 硼砂法与纯碱 - 硼砂 - 萤石熔炼法对比，采用纯碱 - 硼砂 - 萤石熔炼法生产，选定炉料配比为：m(原料)：m(纯碱)：m(硼砂)：m(CaF_2) = 100：33：15：18。生产常用萤石，因其中 CaF_2 含量比试剂稍低，应酌情增加。银直收率为 99.7%。

52.5.2 表层及复合金属废料

由于贵金属材料在很多场合只是表层起作用，为了节约贵金属，以及提高材料综合性能常需要使用复合材料，使表层镀、涂、复合贵金属的技术应用范围越来越广，产量日益增加。现在各式各样的涂、镀有薄层贵金属及其合金的材料，以贵金属及其合金作为表层的复合材料，已成为重要的再生资源。现代回收方法主要是化学剥离法和选择溶解法等。

52.5.2.1 化学剥离法

此工艺是选择适当溶剂溶解银表层或使之脱离，并保持基体基本上不被溶解或浸蚀。

A 乙二胺四乙酸钠及过氧化氢退镀银

此剥离液无毒、稳定、不侵蚀基体，可长期用于处理批量镀银废件。10% H_2O_2(试剂含量 35%)、10 g/L Na_2 - EDTA 的剥离液，处理磷青铜或铜基体上的镀银层，仅需 3 min 即可完全剥离。还可配制多种剥离液：(1) 10% H_2O_2 + 20 g/L Na_2 - EDTA + 10 g/L NaOH；(2) 10% H_2O_2 + 50 g/L Na_2 - EDTA + 10 g/L NaOH。

B 硝、硫混酸选择性溶解银

1：19 的硝酸、硫酸混合溶液可以溶解铜废件上的银镀层，但用于处理银 - 铜复合材料时，速度慢、铜溶解较多。通过改变硝、硫混酸比例，可有效地溶解复合材料中的银而铜基本不溶。纯铜、黄铜和铍青铜上镀银的电子和电器废料，一般银质量分数约 1%，可用浓硫酸和硝酸混合溶液选择性溶解银镀层。

对硝、硫混酸选择性溶解银的系统研究，确认：

(1) 在高硫酸浓度的硝、硫混酸溶液中，HNO_3 以 NO_2^+ 状态存在。

(2) 主要是 NO_2^+ 起氧化作用，反应式为：$2Ag + NO_2^+ + H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + NO^+ + H_2O$。

Ag_2SO_4 在硫酸溶液中的溶解度随硫酸体积分数的增加而增加(硫酸体积分数为 38.12% 时,溶解度为 0.411 g/L;体积分数为 80.57% 时,溶解度为 13.58 g/L),高浓度硫酸溶液中的 Ag_2SO_4,当稀释至近 38% 时将结晶析出。

(3) 铜亦可被 NO_2^+ 及 NO_3^- 氧化生成 Cu_xO($x=1$ 或 2),形成铜氧化物层,内层多为 Cu_2O,外层为 CuO。CuO 迅速与 H_2SO_4 反应生成溶解度远小于 Ag_2SO_4 的 $CuSO_4$(在 85.76%、92.70% H_2SO_4 的溶液中,$CuSO_4$ 只相应溶解 0.43 g/L、0.19 g/L)沉积在铜表面,阻止反应继续进行,即氧化使铜的表面生成 Cu_xO 及 $CuSO_4$ 双层膜而钝化。例如:含 5% ~ 60% HNO_3 的浓硫酸溶解 30 min,铜的溶解量仅约为 16 $\mu g/mm^2$。

(4) 选择性溶解银的最佳条件:浓硫酸中加入 10% ~12% HNO_3,80℃,Ag 可迅速溶解(一般只需 3 min),而铜基本不溶解(损失小于 0.6%),具有工业实用价值。

C 银镜、瓶胆含银镀层中回收银

高反射率玻璃镜和热水瓶胆至今仍使用硝酸银,40% 在生产过程中进入废料,需加以回收。操作要点:

(1) 未上漆的返工银镜和镜片边角料,可涂上稀硝酸,生成硝酸银稀溶液。准备返新的或已上漆的次品镜,先用 20% ~25% 的 NaOH(或浓硫酸)涂于漆面,使漆和部分银皮剥落,收集剥离的银皮,洗去酸、碱,再用 20% 硝酸溶解。

(2) 镀银用具,如浇镀壶内壁,可用硝酸溶解;喷镀设备支架、玻璃护罩、水泥池壁上附着的银层,结构疏松,可用刀子铲下后直接生产硝酸银或熔铸成粗银块。

(3) 废玻璃瓶胆(每只瓶胆含银约 0.2 g)、玻璃镜及其碎片用水洗净后浸入稀硝酸溶液;因镀层不佳,需返工的瓶胆、玻璃镜,可用稀硝酸溶解洗净后重镀。所得硝酸银溶液用铁片置换得到银粉,或加入 HCl 生成 AgCl,洗涤,过滤,制成银粉。粗银粉可提纯为硝酸银或金属银。

52.5.2.2 电化学剥离法

电化学剥离法可通电选择性溶解表层贵金属。通常用氰化物、氟化物或硝酸溶液作电解液,石墨、钛板作阳极,不锈钢作阴极。例如:银 - 氧化镉复合材料,可用氟化钾与氟化银组成的电解质,获得纯度为 99.3% 的银粉,银回收率为 98.2%。

52.5.2.3 物理剥离法

物理剥离法利用银与其他金属或非金属物理性质的差异而分离、富集,回收银。常用于处理涂覆有银的电子、电器废件。例如:(1)高温加热 - 水淬法处理冲制双金属复合触头产出的银铜复合边角料。废料按大小分类后,在箱式炉中加热至 700 ~780℃,恒温数小时,立即放入水中冷却。由于银、铜热膨胀系数不同,以及氧侵入到银、铜结合层之间,使铜表面氧化而分离,稀盐酸溶解除去表面微量铜及其他有害物质后烘干得到纯银。(2)利用高温时氧在银中具有较高溶解度的性质,将复合层为银或银合金的复合材料置于富氧气氛(氧压为 3 ~12 kg/cm^2)的密闭容器中,450 ~900℃保温(大于 15 min),使渗透到复合界面上的氧与基底材料反应,生成氧化物,趁热(大于 300℃)放入水槽中冷却,以实现银或银合金与基底材料分离。

52.5.3 电子废料

电子废料主要是指制造电子元器件和构件时产生的废料,以及废弃的电子元器件——

印刷电路板、连接器、集成电路板、晶体管、电阻、电容等。这种废料的特点是在载体上的一些部位上有薄薄的一层贵金属涂层(厚膜),有的则是使用了贵金属或含贵金属的合金导线或钎料。

厚膜涂层工艺是将一种糊剂(即贵金属浆料)印刷到一个基材(通常为 Al_2O_3 陶瓷)上。贵金属浆料通常由功能相、黏结剂和载体三种基本成分组成。浆料的应用功能由功能相决定:导电浆料的功能相通常是金属粉末,其中以银浆的数量最大。生产过程的废品可分为两类:(1)含有黏结剂、其他成分的废浆料(不正确的配料及残料);(2)处于各种加工状态(未烧成或已烧成、部分带有连接接头以及全封壳或部分封壳)的印刷电路板、电子元件等。处理这些废料,主要是回收贵金属及 Al_2O_3 基材。成分比较复杂,Ag 的质量分数一般不大于 1%。

52.5.3.1　预处理

机械处理以减小粒度和按照成分分开。设备有锤式破碎机、空气分选机、集尘器、磁选机、振动筛、滚筒式破碎机、金属丝分离筛、磁粗选机、涡流分选机、高压分选机等。机械处理前,须手工拆卸和分选。通常适用于矿石的破碎设备,对非金属成分(如塑料)效果不好。一些改进技术是:

(1) 将一般破碎设备中固定安装的锤子改装为活动刀片(结构见图 52-18),在甩动状态下敲打和撕裂废旧电路板,再用摇床分选回收金属材料,而线路板的板材也可再次压制成材;

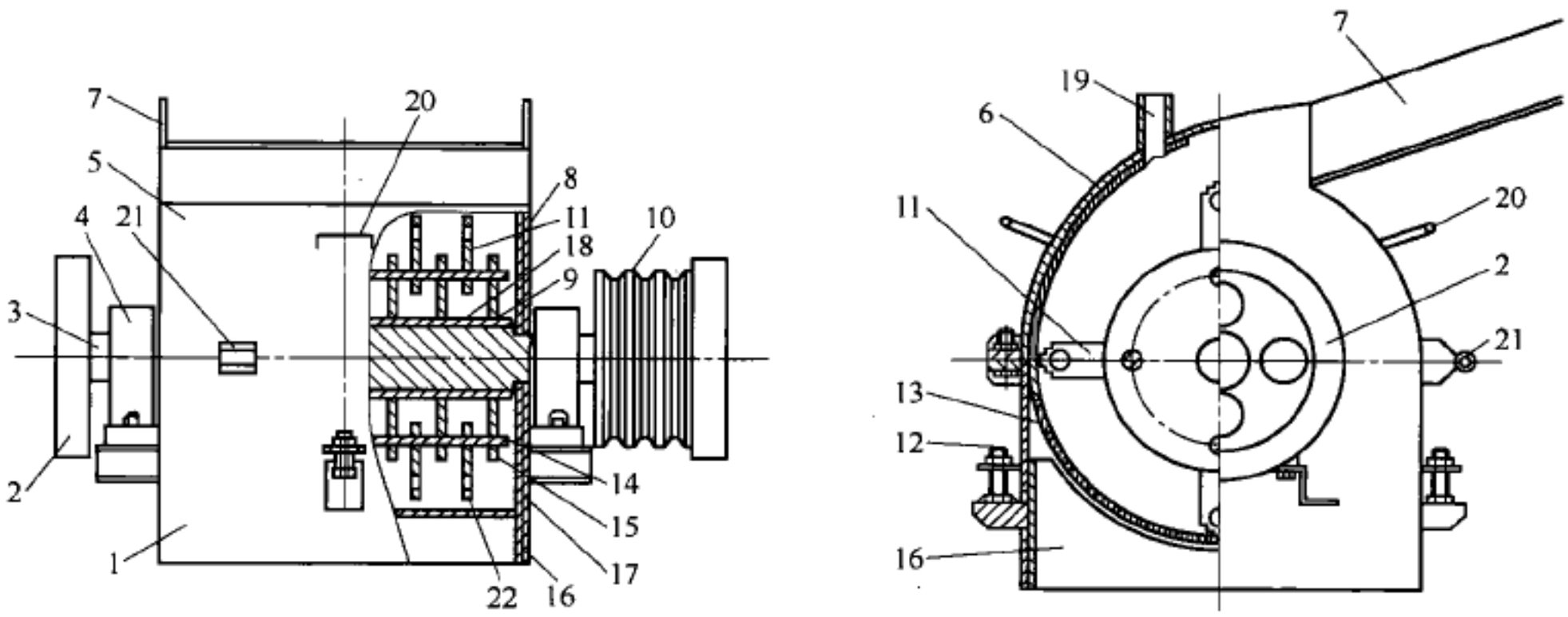


图 52-18　废旧电路板专用破碎设备结构示意图

1—底座;2—平衡盘;3—主轴;4—轴承座;5—顶盖;6—牙形衬板;7—进料漏斗;8—顶盖附板;
9—紧固螺母;10—皮带轮;11—活动刀片;12—螺栓;13—筛板;14—刀片轴;
15—圆盘;16—筛板支承架;17—筛板压板;18—定位套;
19—加水管;20—拉手;21—铰链;22—刀片孔

(2) SWP500 型塑料破碎机可将废料破碎成小于 10 mm × 10 mm 小块,再用 SMP - 400 型磨粉机磨成粉末,破碎和磨粉过程中均淋水或喷雾以减少废气中的粉尘;用 YT - T - 2L 摇床分选,金属粉末用转炉熔炼、铸成阳极,电解法提纯铜;再从副产品阳极泥中回收贵金属。可回收 95% 的金属及全部非金属,且因对环境污染少、无需尾气和烟尘处理设备及费用,回收成本较低。

废料分拣后压碎,用气流分级机、磁场分选机和磁流体静力分选机(在密度为 2 g/cm^3 的石油基体铁磁性液体中分离非金属组分,在密度为 3 g/cm^3 的铁磁性液体中分离金属组

分,分离的产品可用于制造锡青铜)分离。还可在液氮中冷却电缆和电子管废料,然后破碎、水力分级和磁选分离。废旧印刷电路板,应先除去金属接头;为使浸出溶液能够接触金属,要破开封壳。为了除去废浆料中所含 10% ~20%(质量分数)的黏结剂,可通空气于400℃左右热处理。电子集成电路板上的贵金属可在铜精炼炉中熔化后回收。

机械加工处理后的材料组分已初步富集,可用火、湿法冶金或电化学技术进一步处理。

52.5.3.2 火法冶炼工艺

冶金炉高温加热,使非金属物质挥发或造渣,贵金属则熔于其他金属熔体或熔盐之中,再进一步提取和纯制。此方法具有简单、方便、适应面广和回收率高(大于90%)等特点,20世纪80年代应用较为普遍。主要工艺有:焚烧-熔出、高温氧化-熔炼工艺,浮渣技术、电弧炉烧结及新发展的等离子电弧炉熔炼等工艺。主要不足是:

(1) 焚烧印刷电路板上的黏结剂和其他有机物、塑料等,会产生大量有害气体,形成二次污染。

(2) 排放大量浮渣,增加了二次固体废弃物,同时使一些有用金属也被弃去。

(3) 其他有色金属回收率不高。

(4) 能耗大,处理设备昂贵,对中、小型企业往往利用率较低,经济效益不好。

近年来,湿法冶金有很大发展,常被中、小型和零星回收业采用,但火法冶金仍有其适用场所。例如:电弧熔炼法可从电子废料中高效回收贵金属,回收率达到 Au99.98%、Ag99.98%、Pd 约 100%。某专利将电子废料预处理,除去硅片、极管、电阻等元器件,破碎、放入焚烧炉,通入空气或氧气焚烧,除去有机物;然后,转到铜熔炼炉中与粗铜物料一起熔融,使贵金属及其他有色金属绝大部分形成铜合金;废料中的陶瓷材料或玻璃纤维等则呈熔渣排出;富集了金、银的铜熔体铸成阳极、电解,由阳极泥中回收金、银、钯,回收率均大于90%。工艺流程见图52-19。此工艺亦可用于处理电脑板卡。

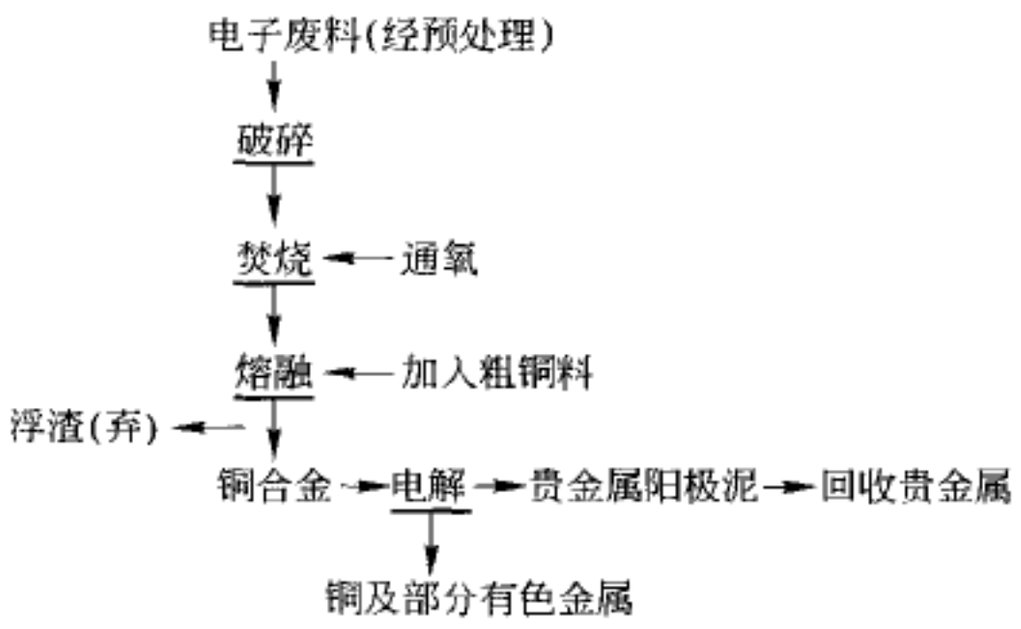


图52-19 火法回收电子废料中贵金属原则流程

氢还原法处理银-氧化镉(Ag85% ~90%、Cd10% ~15%)提取银-镉合金。废印刷电路板放入熔锡中,通过炉内燃烧,多组破碎搅拌、浮渣刮除、铜箔分离装置,将其进行碳化和破碎搅拌,并利用密度不同分离和收集等。

52.5.3.3 湿法冶金工艺

湿法冶金提取主要是用 HNO_3 溶解回收 Ag。例如:400℃加热除去废印刷电路板、浆料中的有机物,9 mol/L HNO_3 溶解 Ag、CuO、CdO 等氧化物,过滤得到含银及有色金属的硝酸盐溶液,电解回收银,见图52-20。Au、Pt、Pd 等仍留在电路板上,用王水溶解后分别回收,亦可用浓 HNO_3 溶解废料中的基体金属及银,而金、SnO_2、$PbCl_2$ 等不溶。过滤,滤渣用王水溶解,稀释、过滤,用二丁基卡必醇从滤液中萃取金;或用浓 H_2SO_4 处理悬浮液,过滤不溶物(Au、SnO_2 和 $PbSO_4$),加入 Na_2CO_3 熔化获得金;滤液用铜置换,得到 Pd 的质量分数为34%的 Ag 合金;电解 Ag-Pd 合金,分别获得银、钯。Ag、Pd、Au、Cu 的回收率均大于97%。

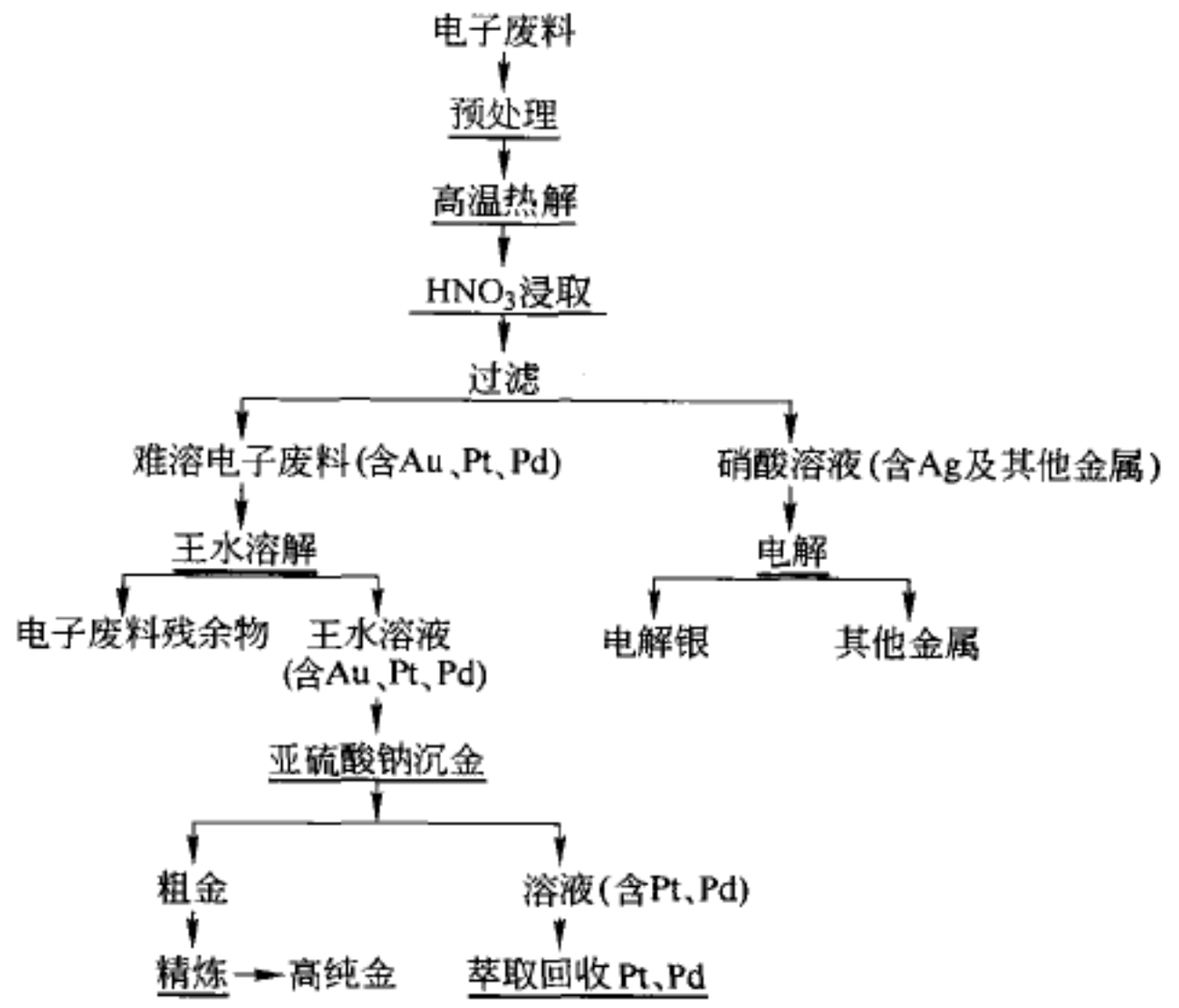


图 52-20　从电子废料中回收贵金属的分步溶解工艺流程

废料硝酸溶解，黄药、NaCl 分别沉淀回收 Pd、Ag，见图 52－21。例如：废电路板 Pd0.131%、Cu4.2%、Sn2.2%、Pb3.3%、Ag0.92%，其他为瓷片；25% HNO_3，液固比 1∶1，室温浸出 4 h；进入溶液的 Pd 约 95% 左右，大约 4% 被 SnO_2 沉淀带走，用 HCl 溶解、Zn 粉置换回收；浸出液用 5% 黄药沉淀钯；经净化处理得到 99.98% 海绵钯，回收率 96%；银回收率 93%、纯度 99%。

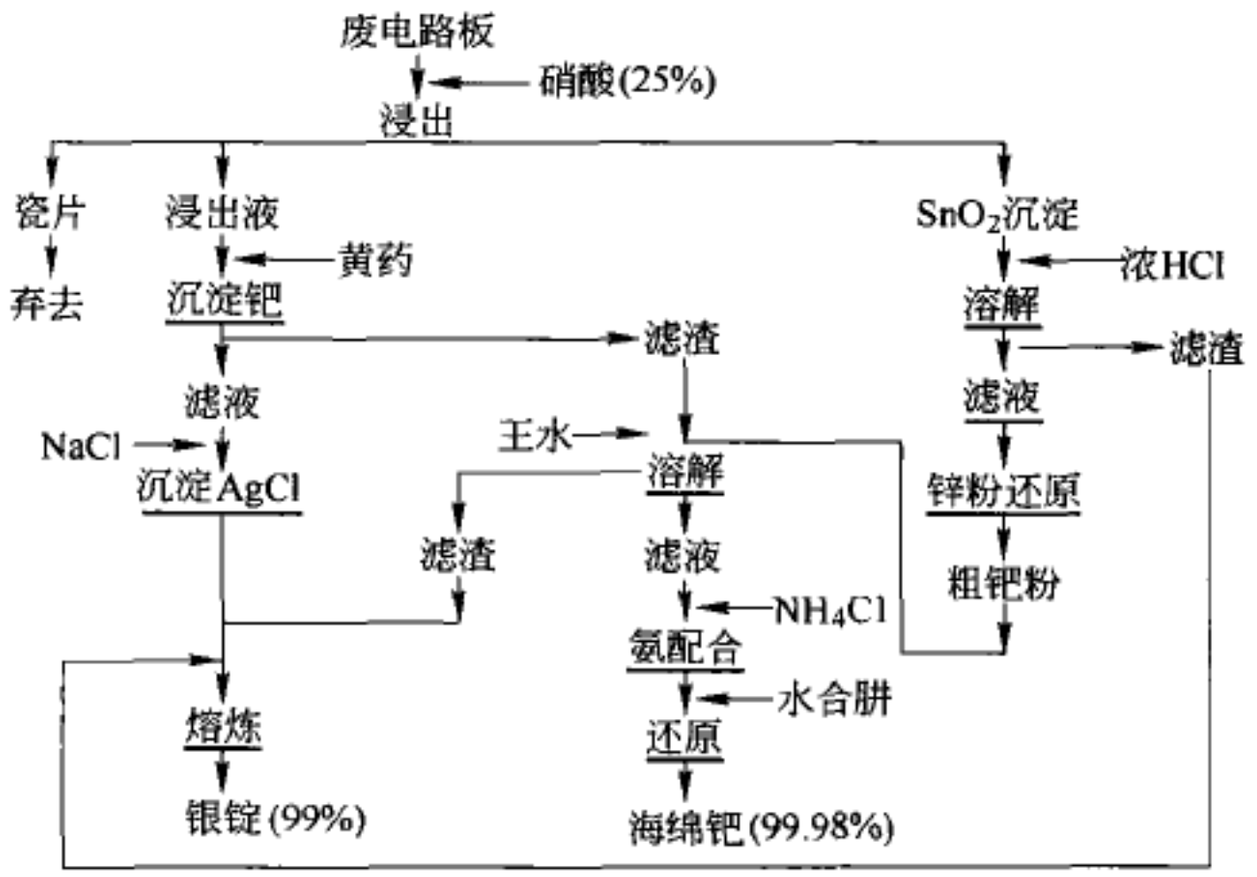


图 52-21　从废电路板中回收 Pd、Ag 工艺流程

电子及仪表工业生产中，已硬化的废银胶（导电银浆，Ag 的质量分数 75% ~77%），采用灼烧—硝酸溶解—氯化钠沉淀银—甲醛、氨水还原工艺处理，可得到纯银粉（Ag 的质量分数大于 99%），回收率不小于 97%。

52.5.4　其他废料

其他类型的含银废料可用多种方法回收。

52.5.4.1 废耐火材料

铜冶炼厂金银车间的分银炉和贵铅炉检修时,将拆下大量报废的含金银镁铝砖。洛阳铜冶炼厂就有70多吨,Au1394 g/t、Ag2.41%,可用重、浮选获得精矿后湿法回收金、银,见图52-22。重选精矿中回收贵金属约85%,浮选精矿中约11%;重选精矿(Au1.5%~2.8%、Ag18%~40%)用硝酸浸出处理,浸出液回收银,滤渣回收金;浮选精矿稀硫酸浸出,滤渣并入阳极泥处理。

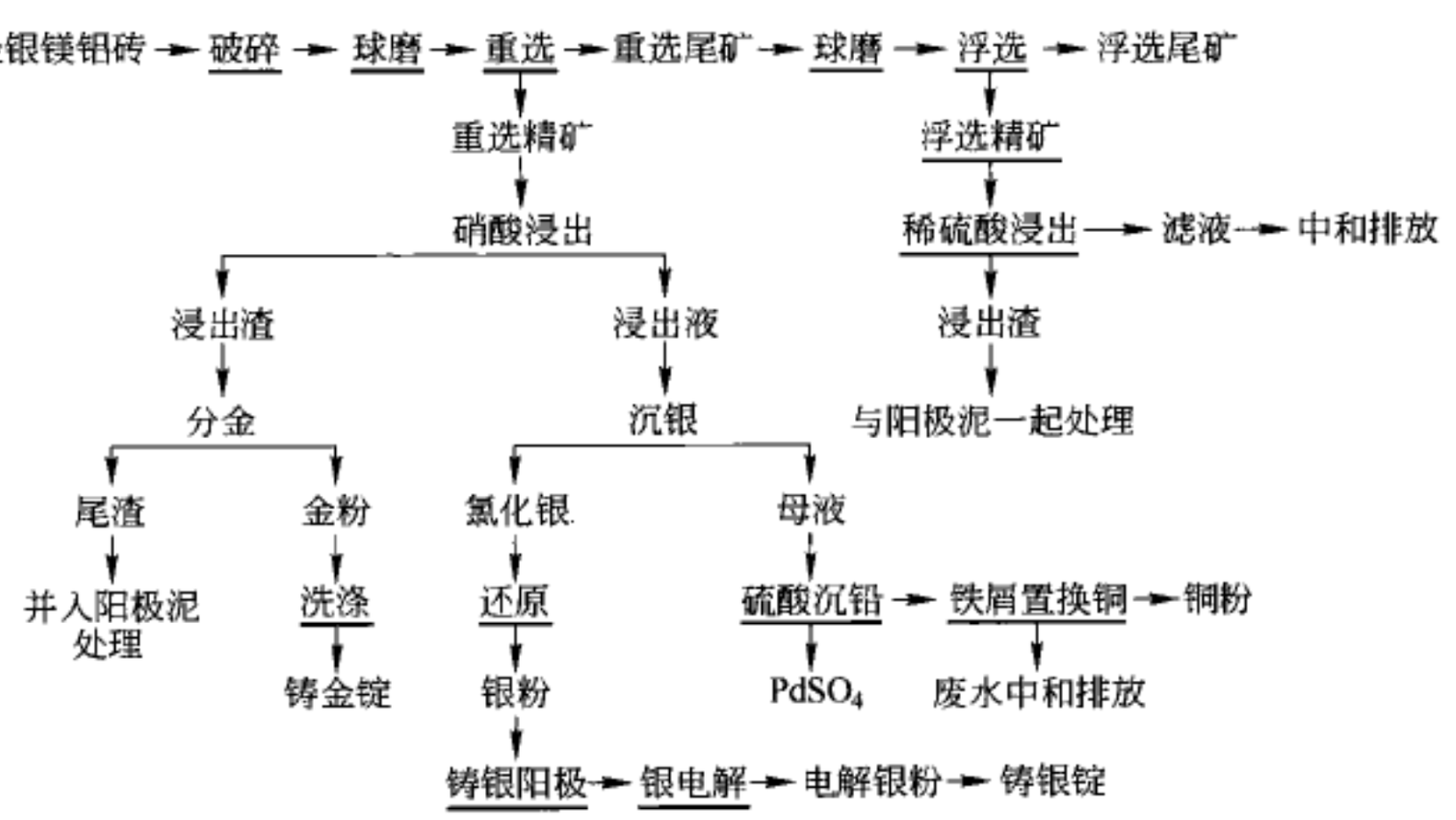


图52-22 重选-浮选联合处理含金银镁铝砖工艺流程

52.5.4.2 熔渣

金、银高温熔炼时,几乎都要使用硼砂、纯碱、二氧化硅或萤石等熔剂,所得熔渣一般含大量铜、铅、锌、铁等贱金属氧化物及少量的贵金属。处理工艺见图52-23。操作要点:(1)熔渣中Au156 g/t、Ag1700 g/t;破碎、棒磨至0.246 mm(60目),先后用水、15%硫酸常温搅拌浸出,滤渣用5% HNO_3 -8% $Fe(NO_3)_3$(液固比为2:1)、2 h、浸出银;浸出渣用水溶液氯化法回收金;回收率为Au98.3%、Ag97.5%。(2)渣中Au35 g/t、Ag387 g/t;20%硫酸浸出后,滤渣用3% HNO_3 -5% $Fe(NO_3)_3$ 浸银(固液比为1:2);稀王水(V_{HCl}:V_{HNO_3}=1:1)加热溶金;浸出率为Au99%、Ag98%。

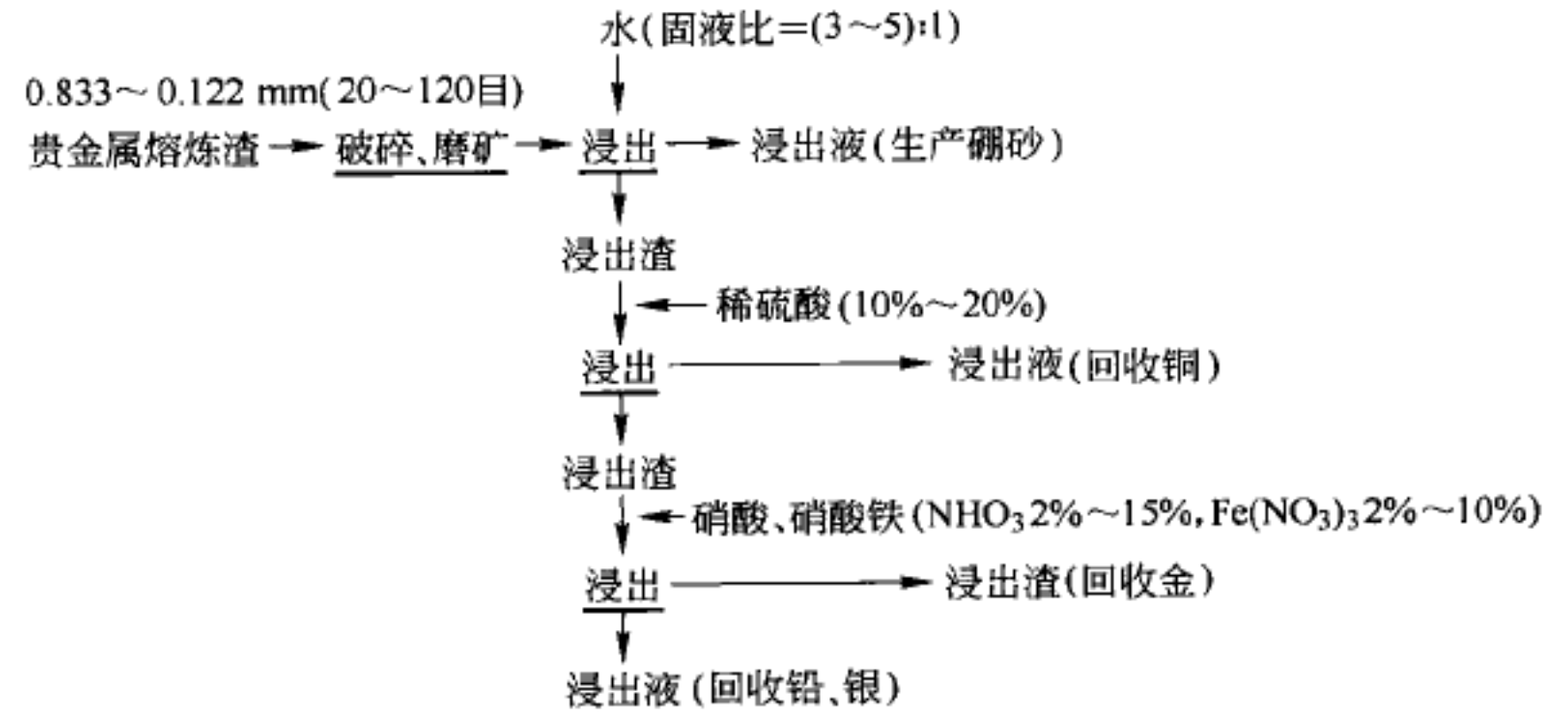


图52-23 贵金属熔炼渣湿法冶金工艺

52.5.4.3　分支还原法

铜、铅是贵金属，特别是金、银的优良捕集剂，可在铜、铅冶炼工艺中加入回收贵金属工艺，称为分支还原法。图 52-24 与图 52-25 分别为在铜、铅冶炼工艺中回收废料中贵金属的工艺流程。可以看出：只是在一般铜、铅冶炼流程中增加了回收贵金属的分支流程，对含贵金属的铜、铅精矿则增加了贵金属回收。

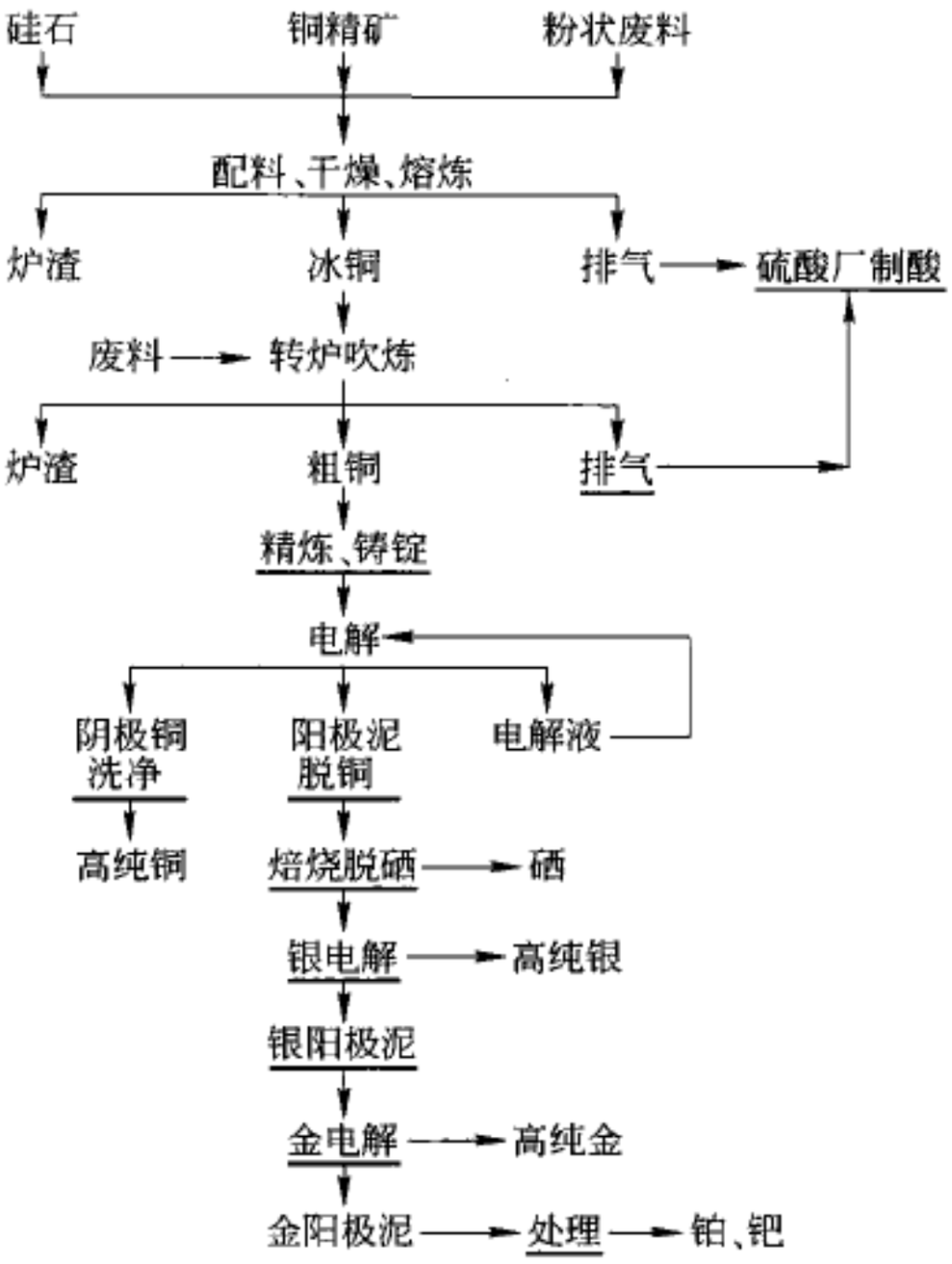


图 52-24　在铜冶炼系统中回收废料所含贵金属的工艺流程

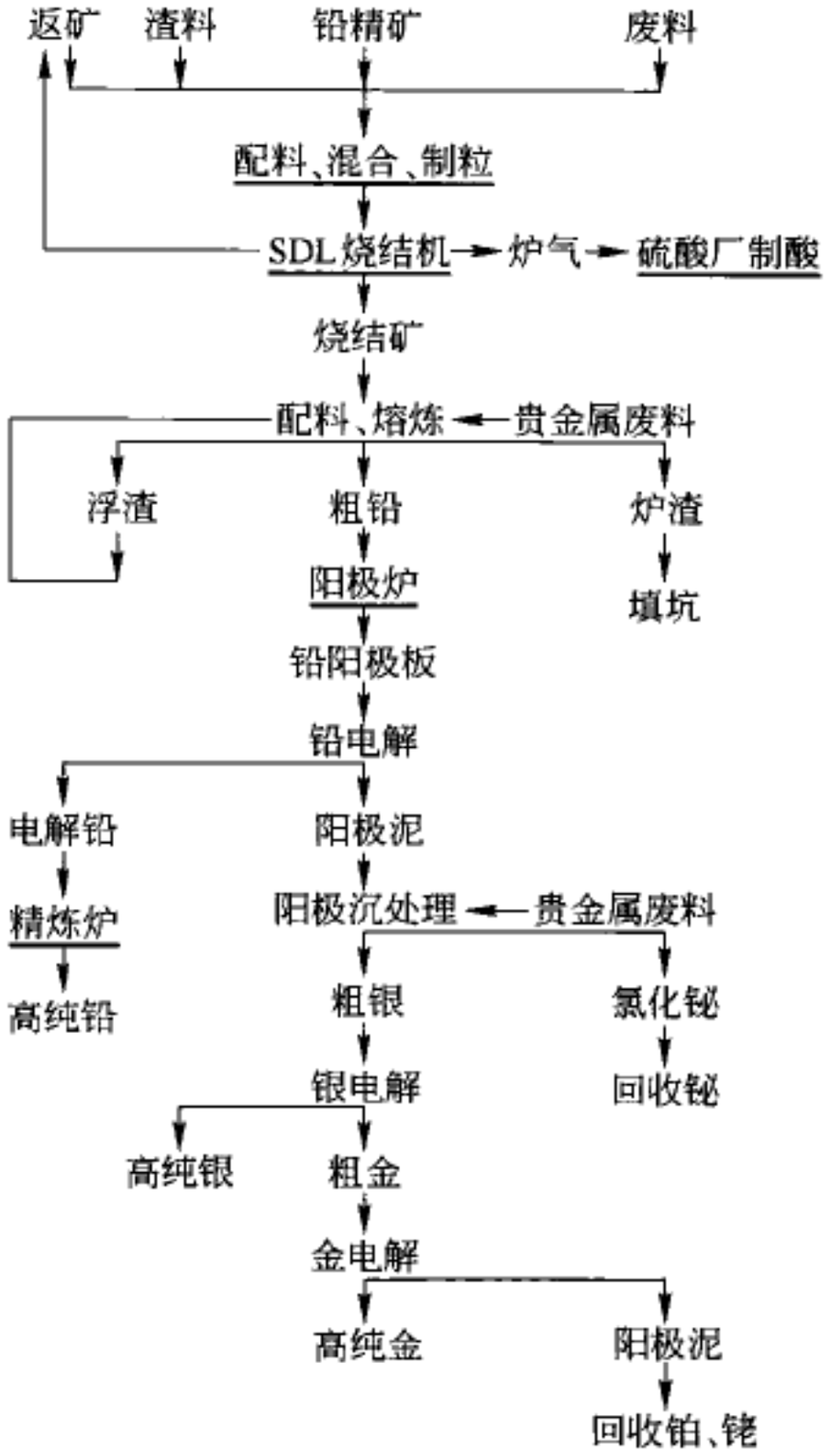


图 52-25　在铅冶炼系统中回收废料所含贵金属的工艺流程

52.5.4.4　从银渣中回收银

（1）废电子元件用盐酸 - 氯盐体系浸出 Pd、Pt、Au 后，Ag 以 AgCl 存于渣中（AgCl1.0% ~2.0%、Ag 的质量分数小于 0.01%），用氨配合法浸取、纯制，回收率仅 50% 左右。改进工艺处理见图 52-26。铁粉置换 AgCl 变为 Ag 后，使 $PbCl_2$ 转型、洗去游离 Cl^-，以提高 HNO_3 对 Ag 的浸出率。小型试验 Ag 回收率近 95%，200 kg 扩大试验达到 94%。

（2）锗蒸馏残液铁屑置换渣中有 1.26% Ag，工艺处理见图 52-27。银氨浸出率大于 95%，水合肼还原，银沉淀率大于 99%。

52.5.4.5　含铅银废料

采用湿 - 火法联合流程和控电氯化浸出技术处理含铅、银废料（一般 Ag 的质量分数小于 3%），直收率可比火法提高 3% ~5%，达到 96.5%。主要工序：（1）废料粉碎、磨细至

0.074 mm(200 目);(2)控制电位(400 ~500 mV)浸出,压滤机固液分离;浸出渣加入 NaOH 溶液搅拌浸出、压滤;(3) 银渣(银的质量分数大于 18% ~24%)1150 ~1200℃熔炼,铸成粗银板(银的质量浓度大于 98%),电解产出 99.99%纯银,直收率达 96.5%,亦可按需要直接浇铸成银珠,一次成品率大于 80%。

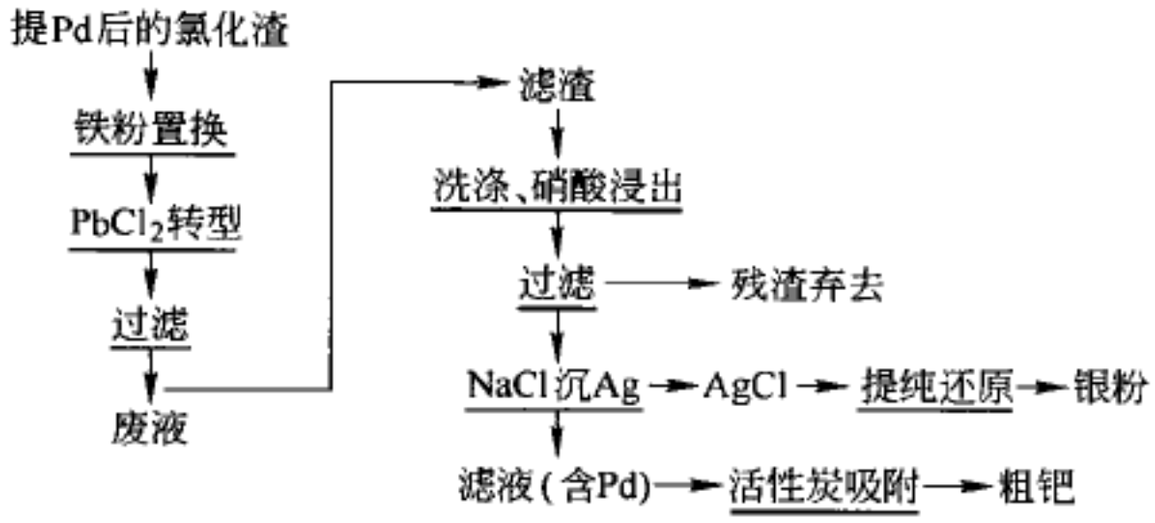


图 52-26 从提取 Pd 氯化渣中回收 Ag 的工艺流程

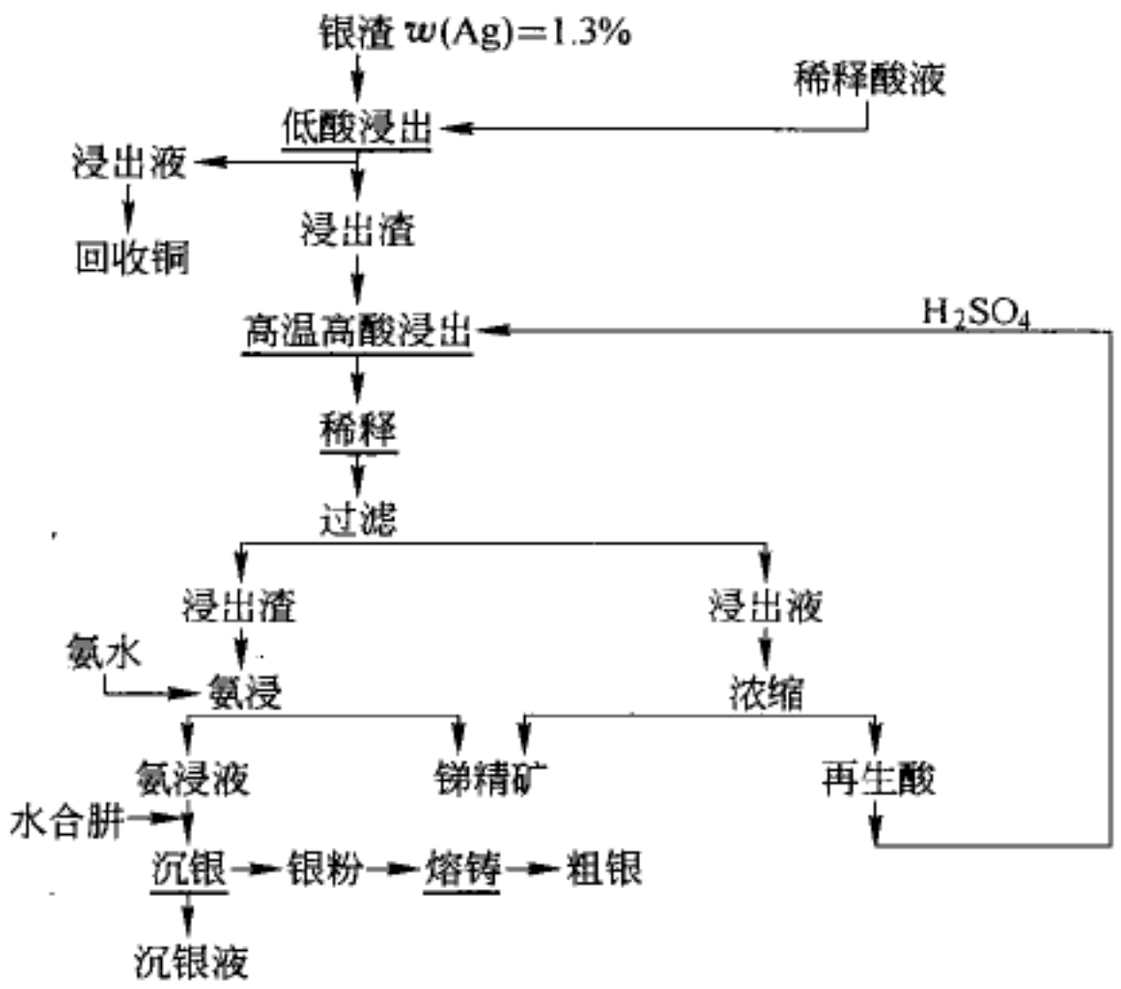


图 52-27 银渣回收银试验原则流程

53

含金二次资源回收

53.1 概述

黄金具有极好的颜色、很高的稳定性，容易加工，是人类最早使用的金属饰品材料。现在，饰品仍是金的最大用途。金及金基合金大量用于制造金币。电子工业方面，即电视机、计算机等一些使用低电压、小电流的电子元件，如触头、插座、焊料、继电器、印刷电路等都离不开金及其合金。医学方面，除牙科材料外，金的化合物还可用于治疗风湿性关节炎。最近几年科学家发现，表面积很大的金粉具有很好的催化活性，未来在催化方面的应用也将不可限量。黄金价格昂贵，而在很多行业只需要表层是金或金合金，因此大量使用镀金、贴金技术和制备表面复合材料及在基底上制备金的厚(薄)膜材料。

金回收相对比较容易，因此市场放开后，个体、私营金回收业迅猛发展。

53.2 金及其合金废料

高品位贵金属及合金废料通常用王水溶解，因操作环境恶劣，特别是赶硝，过程冗长、繁琐，20 世纪后期，逐渐被水溶液氯化法取代。但因水溶液氯化法需要一定的设备和条件，在小规模、小批量或零星处理时仍常用王水。粗金、金合金与贱金属混合、熔融、轧片，可加快王水溶解速度，如制成铜($m(Au):m(Cu)=1:(1.5\sim1.9)$)或铁($m(Au):m(Fe)=1:(2.5\sim3)$)合金，并轧成厚度 0.05 ~ 0.09 mm 的薄片。金银块则可熔化并注入水中，获得适于浸出的小颗粒。

53.2.1 王水溶解法

金和金基合金一般都可用王水溶解再生回收。例如：金和电子废料中的 Au - Pt、Au - Sb、Au - Al、Au - Cu、Au - Sn、Au - Cr 等合金都可用王水溶解，见图 53-1。除喷丝头 Au - Pt 合金需先用 NH_4Cl 沉淀 Pt 外(见图 53-2)，皆可用还原剂(SO_2、$FeSO_4$ 等)还原回收浸出液中的金。以金为基的牙科合金，在镶牙过程中产生的废料，亦可用王水溶解回收，工艺见图 53-3。

金银合金中的银，因可生成 AgCl 而阻碍金进一步溶解，故一般应控制物料 Ag 的质量分数不大于 8%，但当含有足够数量的铜等贱金属，可使金银块继续敞开溶解时，虽含银较高亦可溶解。含银过高时，可先用 HNO_3 分银。

53.2.2 水溶液氯化法

水溶液氯化法已成为现代贵金属湿法冶金中最常用的浸出手段之一。凡是可用王水溶解的物料，都可用水溶液氯化法溶解，并因可以避免过程冗长、操作环境恶劣的赶硝操作，而越来越广泛地被采用，特别是在较大规模的废料处理场所已逐渐取代王水溶解。详细叙述

见“铂族金属冶金”篇,故不再重复。

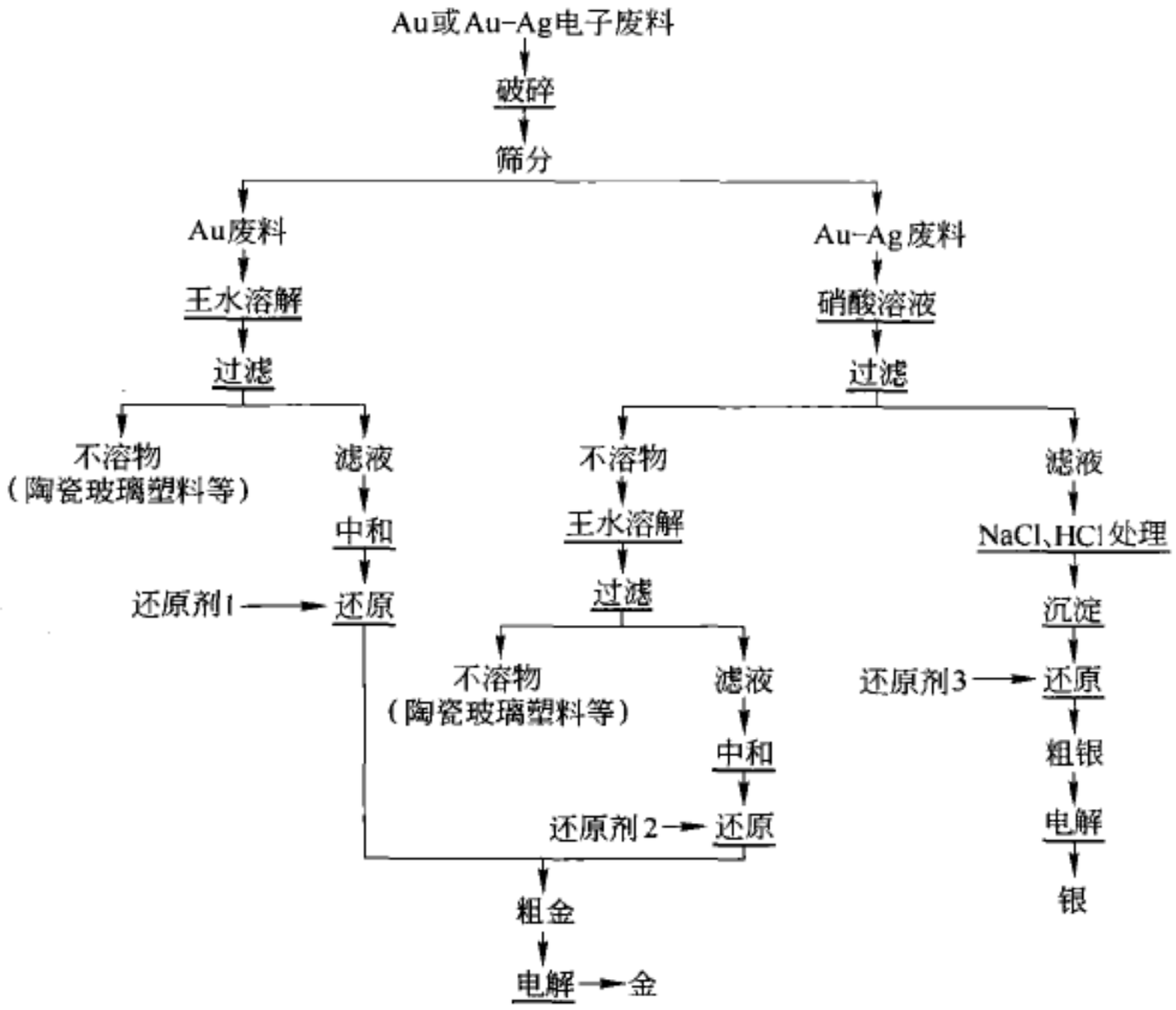


图 53-1 Au 或 Au - Ag 电子废料回收工艺流程

还原剂 1 和 2:SO_2,H_2O_2,$FeSO_4$,HCOOH 还原剂 3:Na_2CO_3,NaOH + 硼酸盐

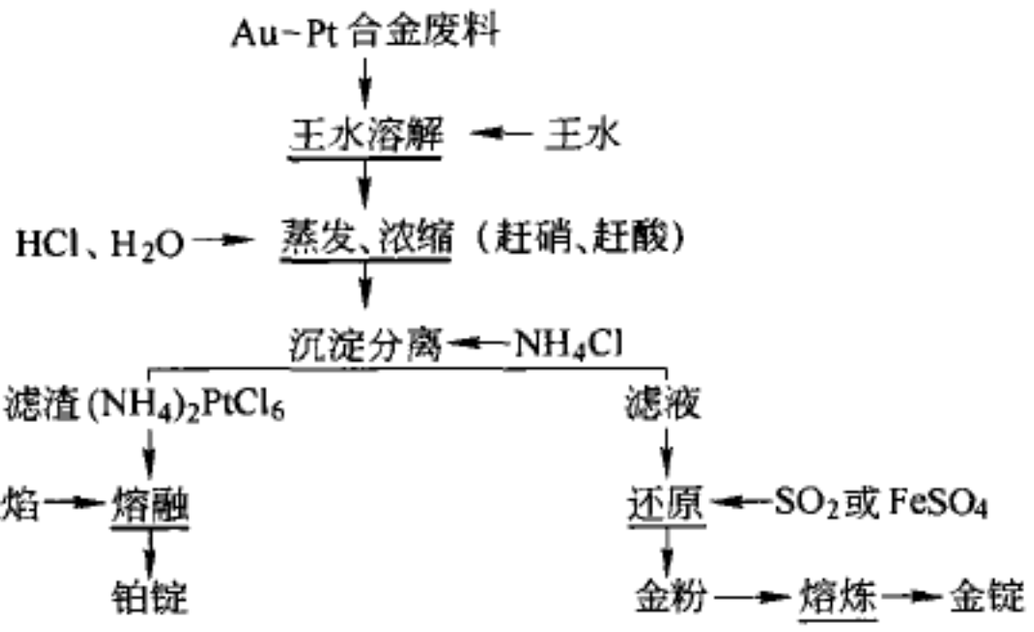


图 53-2 Au - Pt 合金回收 Au、Pt 工艺流程

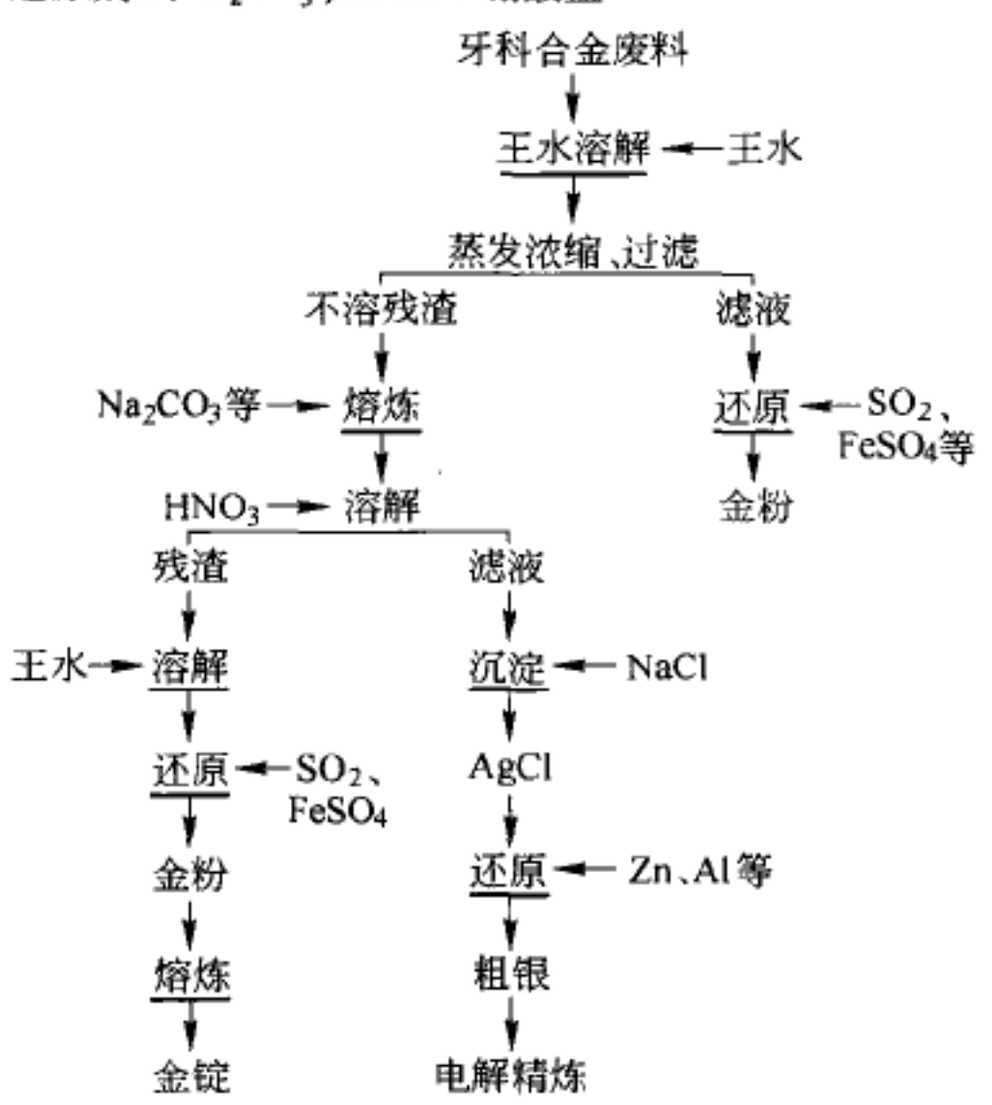


图 53-3 牙科用金合金再生回收工艺流程

53.2.3 电化学溶解法

电化学溶解法亦可用于处理金合金,如化纤工业用废金铂合金喷丝头,Au74.8%、Pt25%及少量 Ru、Rh、Pd、Os、Ag、Cu、Ti、Fe 等。水洗和盐酸煮洗后,装入干净的素烧黏土坩

埚(阳极)内,以 3:1 HCl(HCl 相对密度 1.19)溶液为电解液,通交流电使金、铂与氯离子结合生成配合物而溶解(亦可通直流电或叠加交流电压的直流电)。操作条件为:槽电压 2 ~ 3 V,电流 2 ~4 A,40℃,进行到电解液中金质量浓度 80.3 g/L 和铂 17.2 g/L 为止。电解液用 HCl 酸化至 $c(H^+)=4.5\sim6.5$ mol/L,SO_2 还原金(母液中金浓度 6.09×10^{-7} mol/L),获得成品金纯度为 99.96%。脱金液加热除 SO_2,H_2O_2 氧化,NH_4Cl 沉淀铂,灼烧得到 99.94% 海绵铂,见图 53-4。

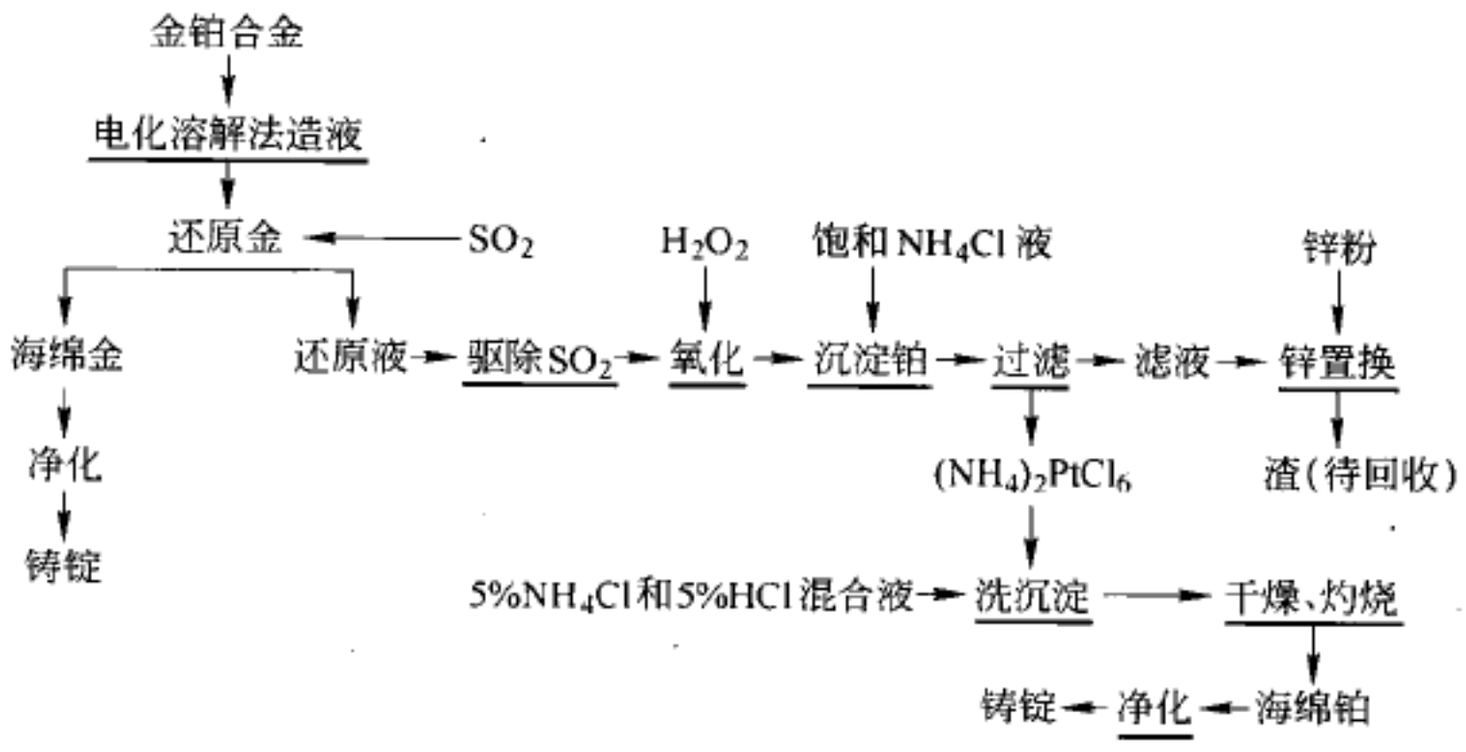


图 53-4 金铂合金电化学溶解法工艺流程

53.3 镀金及表层含金废料

53.3.1 退镀液退金

退镀液可从印刷电路等镀件中回收金,如成分为 NaCN0.5%、CaO 0.1%、乙酸铅 0.03%、配合剂 0.5% 的退金液,在常温下就能彻底退净镀金或含金表层,且可反复使用,铜基体基本保留。溶出的金可用 Zn 粉置换,如 Au250 mg/L,置换率近 100%。

底层为塑料板、玻璃纤维板或纸板的镀金电路板边料及废料,可用 5% ~95% HNO_3 或 5% ~50% $FeCl_3$(实例用 35% $FeCl_3$ 溶液,以下括号内皆为实例值)作退金液,它能渗入金层溶解基体金属,使金脱落;然后用 15% ~37% HCl(30%)与 3% ~50% H_2O_2(30%)按(1 ~5(3)):1 比例配合溶解金,过滤,$FeSO_4$ 还原得到金。

间硝基苯磺酸钠、氰化物、柠檬酸盐配成退金液可从废旧镀金件中回收金,3 ~5 s 退净后,稀释退金液,放入玻璃或塑料电解槽中,用不锈钢板作阴极、石墨作阳极,电解沉积金(直流电压 6 V,阴极电流密度 0.3 ~0.5 A/dm^2,40 ~60℃,4 ~8 h),可回收大于 90% 的纯金(纯度 99%);再通电 20 h,阴极产物中 Au 约 50%;金总回收率大于 99.5%。

53.3.2 碘法溶蚀金

此方法 1939 年就有报道。1976 年,用碘 - 碘化钾 - 双丙酮醇体系从含金物料中回收金的工艺获得专利,但因排放有毒的碘代酮,使应用受限而改用碘 - 碘酸钠 - 碘化钠 - 水体系,过量碘与碘离子生成稳定的多碘离子($I_3^-\cdot H_2O$、$I_7^-\cdot H_2O$ 等)与金作用,形成 Au^+、Au^{3+} 的络合盐。

溶出的金可用活性炭吸附、有机溶剂萃取、金属置换、还原剂还原、离子交换树脂富集等方法提取。用 Zn、Fe 粉置换或饱和亚硫酸钠还原，都能得到高的回收率（不小于 98%）。回收流程见图 53-5。此方法可应用于从可伐合金、镍基或镀镍底层的各种镀金废元器件上回收金。

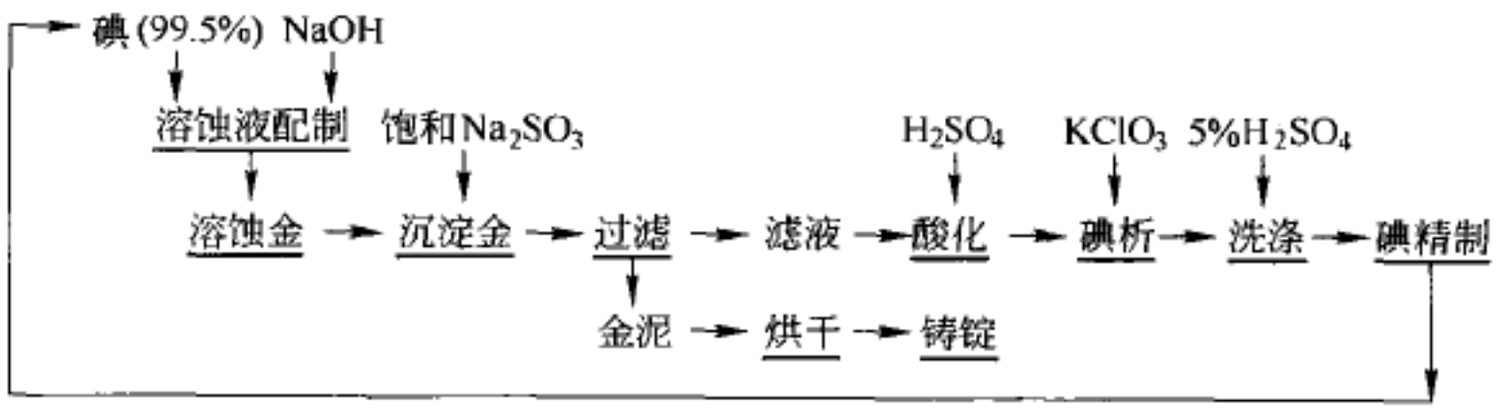


图 53-5 碘法回收金工艺流程

53.3.3 镀层高温剥离金

将镀金件浸渍在高于金熔点的液态铅中，镀层熔化进入铅相与基体分离；搅拌下在贵金属-铅合金熔体中加入锌，贵金属转入锌相；澄清分离后，蒸馏锌相除锌，回收贵金属，铅返回再用。真空蒸馏（800～1000℃，真空度 100～2000 Pa，蒸馏 10～15 h）回收锌和富集稀贵金属的技术获得专利。

53.3.4 细菌退镀金

细菌浸取回收贵金属是利用 Fe^{3+} 将贵金属合金中的贱金属氧化溶解，使贵金属裸露而便于回收，Fe^{2+} 被细菌再氧化为 Fe^{3+} 返回浸取。例如：用 $\rho(Fe^{3+})>10$ g/L 的退镀液处理电子废料，所用的 YTL-2 号细菌已经多次移植、传代、钝化和驯化，它对铜、镍、钴及铁等金属有一定的腐蚀作用。在 pH<2.5，20～35℃，49 h 条件下，镀金废电子元件的退镀率大于 97%，退镀液可再生重复使用。此工艺无污染、低能耗，有较好的发展前景。

53.3.5 从废贴金件中回收金

贴金是一种古老技术。所用金箔，古代称“羊皮金”，现代除轧制、锤打外，还可用真空蒸镀法制造，厚度一般为 0.1 μm 左右，最常用的组成为 Au94.4%、Ag4.9%、Cu0.7%（约占金箔总产量的 70%），主要用于装饰佛像、佛坛、佛具等宗教用品，以及金属、木材、皮革等各种器物。废贴金件中的金可采用多种方法回收。



图 53-6 热膨胀法回收金

53.3.5.1 热膨胀法

贵金属与基体材料线膨胀系数不同，可加热使贵金属表层破裂及使基体材料表层氧化，而易于剥落，处理工艺见图 53-6。贴金废品在 800℃下氧化煅烧 30 min，放入水中急冷；脱落的金层用稀硫酸浸煮两次，渣中的金质量分数大于 90%；王水溶解，赶硝，$FeSO_4$ 还原得纯度大于 99.9% 的纯金粉，回收率大于 98%。

53.3.5.2　煅烧法

铜及黄铜基体的贴金废件，如铜佛、神盒、贴金器皿等，可用煅烧法处理。用由硫组成并以浓盐酸稀释的浆状物涂抹废件，放入木盆 30 min，然后放入马弗炉，在 700～800℃下煅烧 30 min，由于加热和涂料的双重作用，贴金与基体金属之间形成一层硫化铜及铜的鳞状物，炽热金属放进装水的桶内，使贴金层与鳞状物一起脱落；未完全脱落的地方，可用钢丝刷刷下；沉淀物烘干、熔炼、铸锭。

53.3.5.3　电解法

废铜基贴金件可用电解法回收。大件挂在钩上、细小的可放入特制筐中，作为阳极，铅板作阴极，浓硫酸配制电解液，电流密度 120～180 A/m^2。由于表面沉积的碱或盐导电性不良，槽内电阻迅速增加，黑泥状金沉于槽底，洗掉附着的铜泥，沉淀物烘干、熔炼为粗金。

53.3.5.4　浸蚀法

对于金匾、金字、招牌等，可基于油脂与苛性碱作用生成肥皂的性质，使贴金脱落，即将贴金物件，每隔 10～15 min 按顺序用热、浓苛性碱溶液浸洗润湿，当油腻子开始成皂时，以海绵或刷子洗下贴金；收集、过滤、烘干、熔炼得粗金。

其他含少量金的固体废料，如废催化剂、电子材料、耐火材料、熔渣等回收可参照银的有关章节。

53.4　含金废液

含金废液主要是废镀液、洗涤镀件及设备的洗涤水，回收过程中产生的含金溶液和废液，如剥离液、低浓度浸出液，以及生产、使用、回收过程中产生的各种含少量金的洗水、废液等。

53.4.1　金属置换法

广泛应用贱金属置换法（参见本书第 6 篇），最常用的置换剂是锌（粉、片、粒、屑、条等），如美国西方电子公司回收金的流程（见图 53-7），可获得纯度 95% 的金，回收率达 99%。

中国某电镀厂采用锌置换法从电镀废水、退镀液（一般金质量浓度 0.1～25 g/L）中回收金。氰化钠含量高的电镀废液进行锌粉置换时，加入 5 g/L 的次磷酸钠，可获得较高的金置换率。对成分为：$KAu(CN)_2$ 0.5～3.0 g/L、$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 3.5 g/L 或 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.3～0.5 g/L、乙酸钾 3～6 g/L 的酸性废镀金液，对金的置换效率 Fe < Cu < Ni < Zn。用 H_2SO_4 酸化溶液、搅拌、锌粉置换，金提取率近 99.8%。而对成分为：$KAu(CN)_2$ 1～3 g/L、$KAg(CN)_2$ 0.2～0.5 g/L、KCN 5～10 g/L 的氰化物镀金废液，置换效率较低，需在 NaOH 1.84 mol/L 中用锌片或锌粉置换。

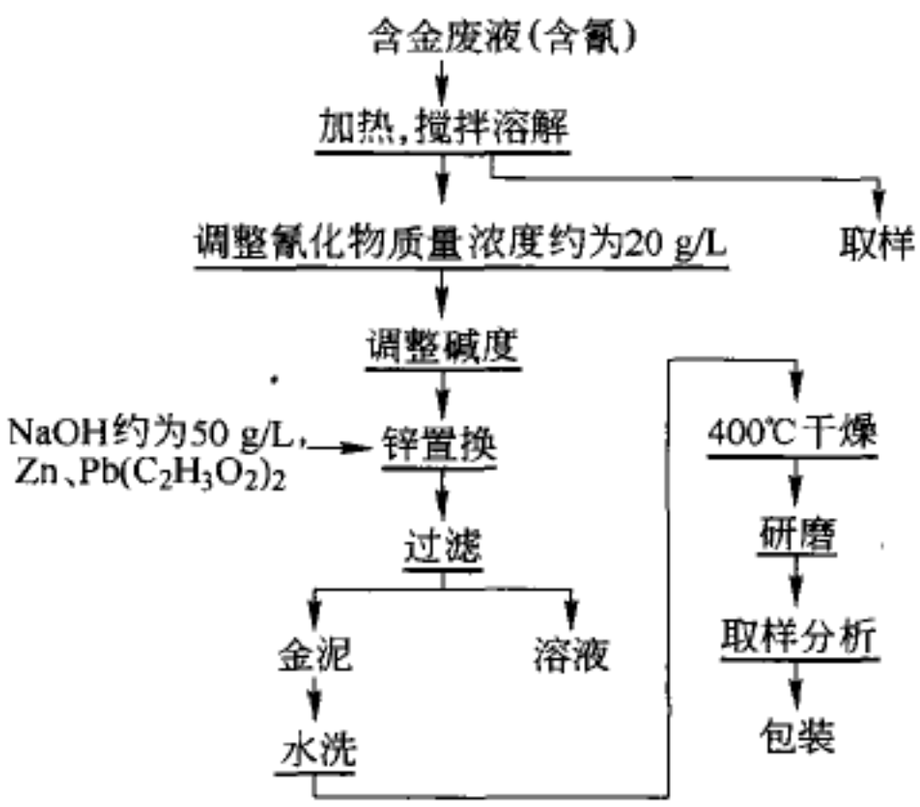


图 53-7　锌置换法从废液中回收金的流程

Zn 粉置换效果好，操作方便、迅速，材料易

得、价格不贵,且很容易用稀酸从置换产物中洗去,而常被选用。特别是在溶液中含 Cu 等重金属离子较少时,常为首选方法。

铝片可从金 1890 mg/L、银 590 mg/L、铜 1100 mg/L 及游离氰化物约 41 g/L 的开金首饰抛光液中回收金。铝片表面积与溶液体积比为 6.8 dm^2/L 时(1% NaOH,45℃),20 min 可置换完全。

53.4.2 还原沉淀法

溶液中的金离子极易被还原为金属沉淀,常用的还原剂有低价金属及酸根离子,较强的还原剂如水合肼、硼氢化钠等可以彻底还原(参见本书第 6 篇)。

53.4.2.1 低价金属及酸根离子

很多低价的金属及酸根离子,可将溶液中的金离子还原为金属,沉淀分离。例如:含有少量 $AuCl_3$ 的废液,可用 Fe^{2+} 完全还原(80 ~ 90℃);还常用 SO_2、SO_3^{2-} 等,用 SO_2 从冶炼废水中回收金,沉淀用 NaOH 煮 1 h,澄清、渗滤,浓硫酸浸煮,得到 Au 质量分数大于 99.9% 金粉。

53.4.2.2 水合联胺还原

水合联胺也称水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$),是一种强还原剂。酸性介质中水合肼以 $N_2H_5^-$ 状态存在,还原电位 0.23 V,就足以还原金。当溶液中同时只含有金、铂时,还可逐次将金、铂还原分别回收。用盐酸将 80% 的水合肼中和成盐酸肼,在不断搅拌下,缓慢加入到已稀释的含金废王水溶液中,氯金酸则被猛烈还原成紫色金粉,并结成粗粒海绵金沉降。金粉烘干、铸锭,成色可达 99% 左右。

53.4.2.3 硼氢化钠

硼氢化钠沉金反应为:

$$8Au(CNO)_3 + 3NaBH_4 + 6H_2O \longrightarrow 3NaBO_2 + 24HCNO + 8Au\downarrow$$

理论用量为硼氢化钠 0.0245 g/g(Au)或赛西普(商品名为 Vensil,12% $NaBH_4$、40% NaOH、48% H_2O)0.20 g(0.143 mL)。回收时,应先加入次氯酸钠,将氰化物氧化为氰酸盐,待游离氰分解完毕,加入亚硫酸氢钠分解过剩的次氯酸钠,直至氧化还原电位等于 0、pH = 6 ~ 8。对 1 g 金,需加入 17 g Vensil,再缓慢(30 ~ 60 min)添加 10% 的硫酸,调节 pH 值为 4 ~ 5,生成黑色或褐色金属粒子沉淀。反应将产生有毒的氢氰酸,应在通风橱中进行。倾滗上清液、过滤,沉淀中除金外还含有银、铜等金属。通常粗金粉中金 30% ~ 90%,金回收率大于 99%。

53.4.2.4 其他沉淀剂

在镀金废液中加入 NaOH(pH = 9)、2 - 巯基苯噻唑粉末,生成金的有机沉淀物。沉淀溶解于硝酸,阳离子交换树脂处理,使金留在溶液中回收;或用 Cl 型阴离子交换树脂交换回收金,蒸馏水洗脱,从含金氰配离子废液中回收金,回收率近 98%。

含金、银氰化物废液还可加 KOH、NaOH,大于 170℃加热处理,使氰化物完全分解,析出金、银,金回收率 99.9%,溶液中残留 CN^- 为 0.1 mg/L。用 $Cu(CN)_2$ 为沉淀剂和 H_2SO_4 一起加到 $KAu(CN)_2$ 的废液中,金回收率大于 98%。

含金王水赶硝后,冷却到 20℃,加入碳酸钠调节 pH = 7;升温至 100℃、反应 5 h,降温至

20℃静置6 h;分离出的沉淀物于80～100℃干燥,配入$NaNO_3$,加热至1400℃,冷却得金块;金回收率可达99.9%。

53.4.3　电沉积法

溶液和废液中的金离子可用电沉积法在阴极还原为金属。影响电流效率的主要因素是:电流密度、电解液温度、搅拌速度、氢离子浓度以及添加剂的作用等。电沉积法生产效率高,回收率高,成本低。

从稀溶液或废液中回收金的关键在于提高电流效率,主要途径是增加电极表面积和减少溶液的浓差极化。例如:用不锈钢或炭素纤维(炭粒)作阴极,即将平面电极变为三维电极,以大大提高阴极面积,使流出液中贵金属的质量浓度降至0.1～1.0 mg/L。炭纤维阴极及镀铂钛网阳极以离子交换膜隔开,分为阴、阳极区;电解液用25 g/L H_2SO_4溶液。从成分为Au 0.44～62.5 g/L、Pt 0.02～11.2 g/L、Pd 0.06～22.4 g/L、Cu 0.08～11.0 g/L、Ni 0.07～0.3 g/L、Te 0.02～0.9 g/L、Zn 0.02～0.3 g/L、Fe 1.5～4.2 g/L和HCl 2～11 g/L的废电解液和洗涤液中电沉积回收贵金属,阴极沉积物处理得到金86.4%～92.6%、铂族金属总量1.8%～3.2%的粗金锭。炭纤维阴极对金、银电沉积率高,可重复使用数年,取出金泥的操作方便、快捷,金泥品位高。

一些适用于处理稀溶液的电沉积设备(见图53-8与图53-9的两种电解槽),已在电镀工业使用多年。回转管状床反应器(见图53-8)是由两个多孔同心轴绝缘管组成,在两管之间的空隙内装有大量的导电颗粒;由于床的机械搅拌与电解液的强力流动相结合,不仅可以促使及时从阴极基片上分离出沉积的金属,还可以大大改善物质的传递过程。电沉积条件为:电流10 A,槽电压4.5 V,时间16 h,电沉积前溶液中金0.2 g/L、电沉积后0.2 mg/L。回转管状床反应器已在镀金工业中,成功地取代离子交换法从洗水中回收金,电解后残液中金质量浓度小于1 mg/L,减少了对环境的污染。

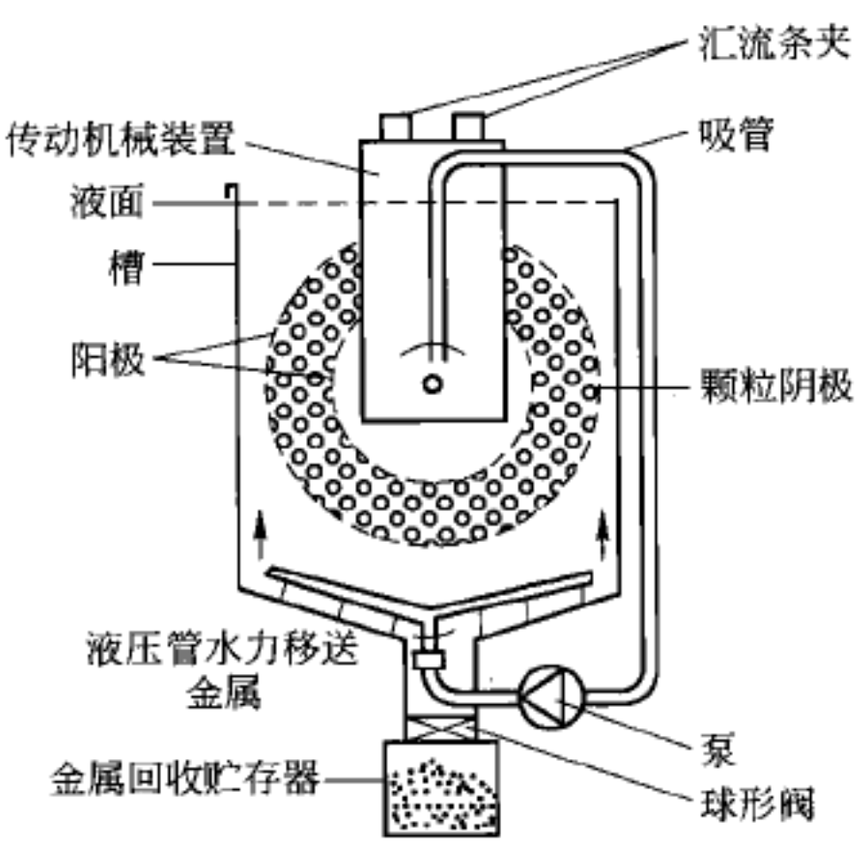


图53-8　回转管状床反应器

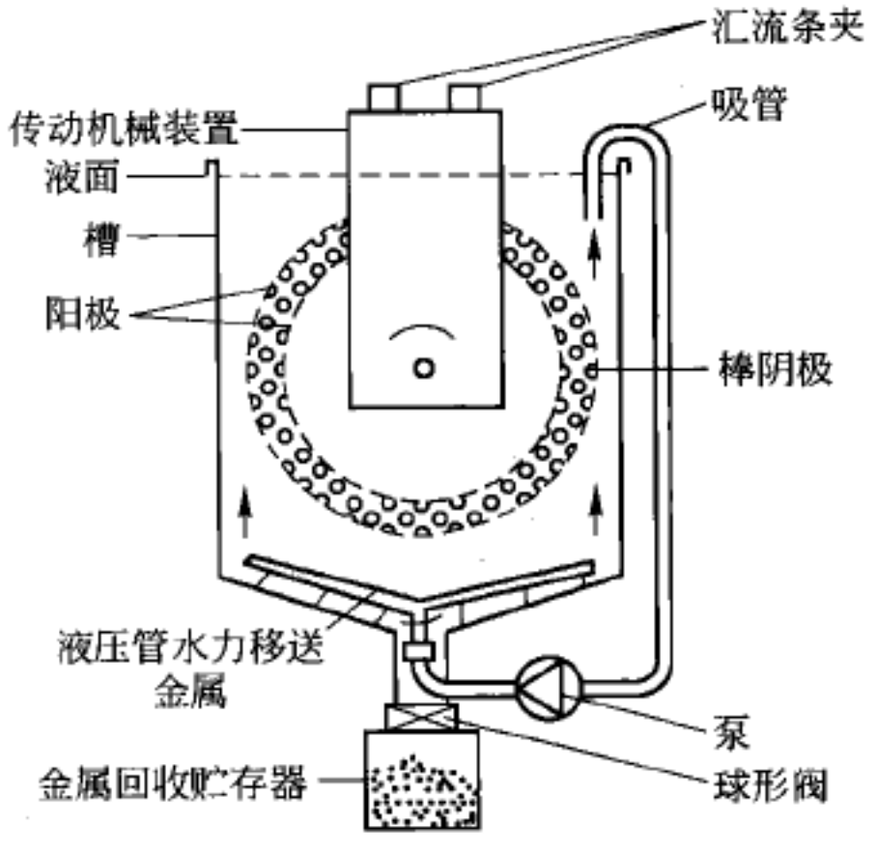


图53-9　冲击棒反应器

电沉积法从卤化物剥离液中回收贵金属,不仅可有效地回收贵金属,且可再生剥离液,从而大大简化流程和节约成本。用电沉积法从含金多碘化物溶液中回收金的流程见图53-10。

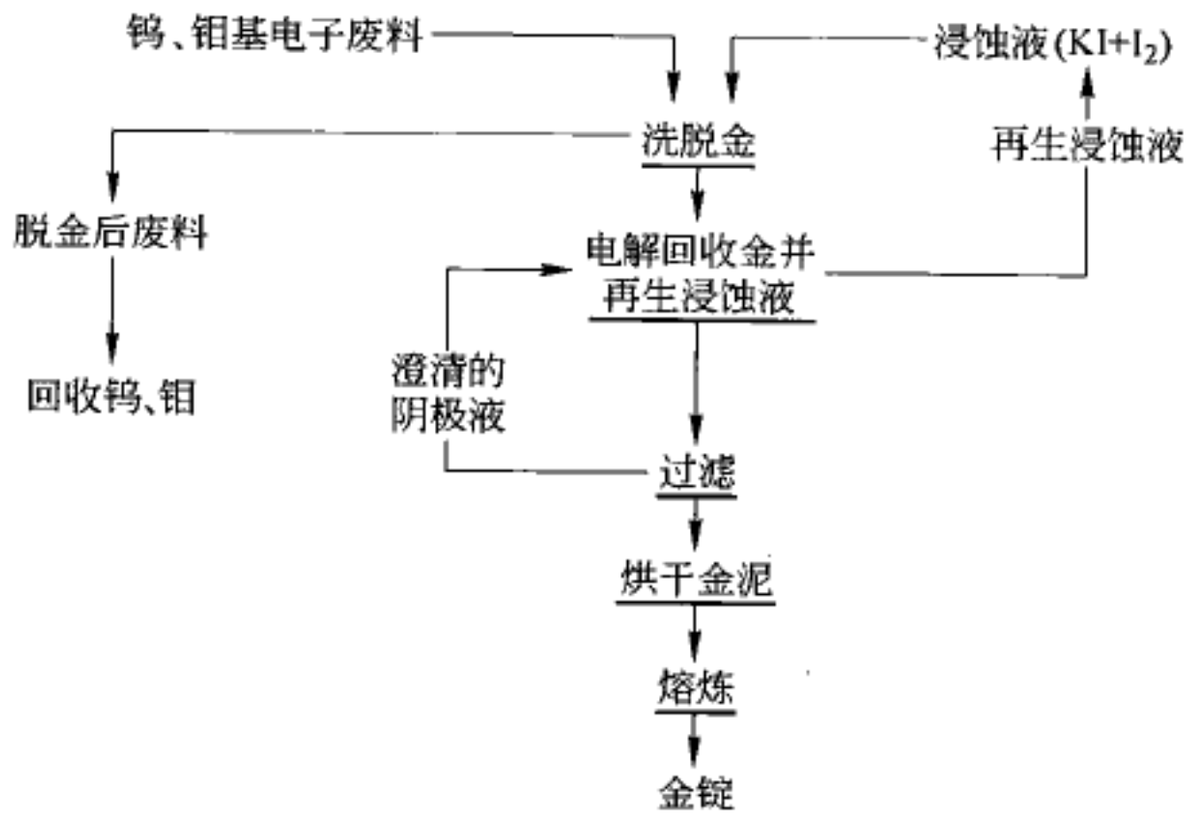


图 53-10 电沉积法从含金多碘化物溶液中回收金的流程

电解在多孔隔膜电解槽中进行,180 ~ 200 g/L 碘化钾溶液作阳极电解液,pH = 4,5.5 ~ 6 h,金才能完全回收;而 pH = 12.8,只需要 2.5 ~ 3 h 即可完全回收和净化。还有一种转鼓反应器,曾对下列 3 种初始质量浓度为 110 mg/L 金的溶液(碱性氰化纯金溶液,硬金电解质弱酸溶液,含氰化金钾、氰化铜(800 mg/L)和氰化镉的混合物电解溶液)进行处理,皆可使金质量浓度最终降到 0.1 mg/L。图 53-11 为不同的纯金液、硬金电解质液及金混合液中,金的回收率与一定电流密度下的电量关系,说明纯金液与硬金液的回收率比金混合电解液高。图 53-12 表明,从金混合液电解回收金和铜,由于扩大了阴极表面,球粒与循环电解质一起搅拌,减小了扩散层厚度和电极表面的阴极极化,使回收后溶液中的金质量浓度可低达 0.1 mg/L。

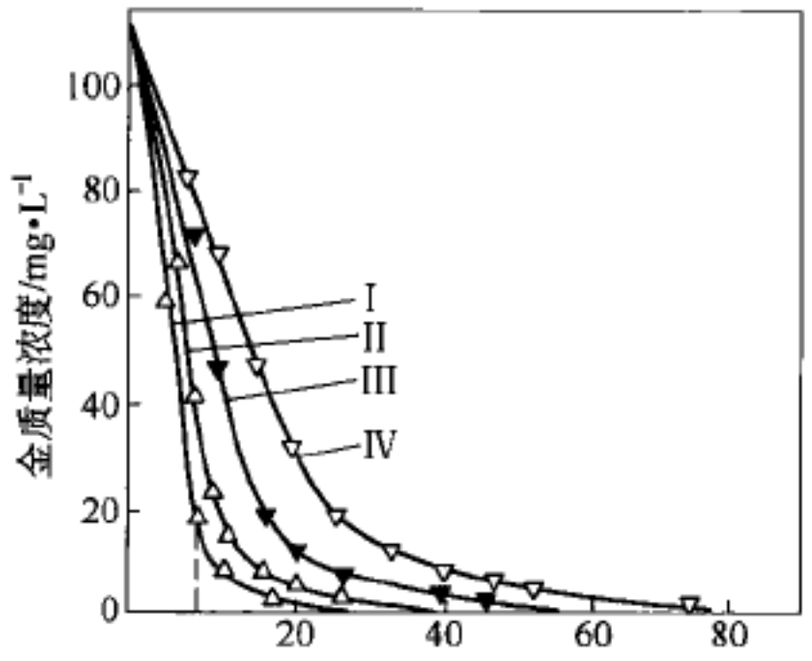


图 53-11 各种稀金液电积法沉回收金

Ⅰ—纯金液,4 A,pH = 11;Ⅱ—硬金液,4 A,pH = 4.2;
Ⅲ—金混合液,4 A,pH = 11.5;Ⅳ—金混合液,10 A,pH = 11.5

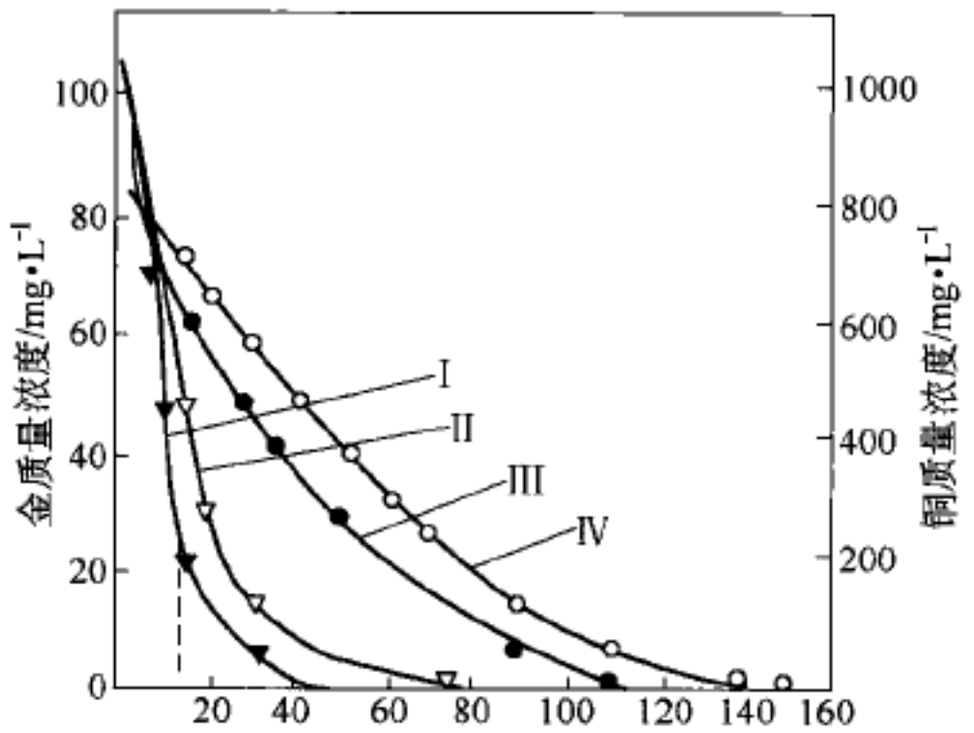


图 53-12 金混合液电积法沉回收金和铜

溶液中金质量浓度(理论值):Ⅰ—4 A;Ⅱ—10 A
溶液中铜质量浓度:Ⅲ—4 A;Ⅳ—10 A

将电解槽与活性炭吸附器、气态氰化物吸收器,用废水驱动部件、控制元件及管路结合在一起,用于从含金废水中回收金。处理金质量浓度 1000 mg/L 的电镀废水 20 L,约需 9 ~ 10 h,可回收纯金约 20 g,金回收率大于 99%;沉积在阴极上的金极易剥离收集,排出水中氰

质量浓度 0.5 mg/L,符合国家排放标准。

一种流态化电解回收金的装置见图 53-13;可将金质量浓度降到 1 mg/L 以下,但后期铜、镍也将部分析出,故可采用分次电解法,先获得部分纯金。例如:金质量浓度180.2 mg/L 的漂洗水,先电解 2.5 h 获得部分纯金(金回收率近 83%);然后增加漂洗水(金质量浓度 30.8 mg/L)体积,延长电解时间到 15 h,使废液金质量浓度降到 0.09 mg/L。

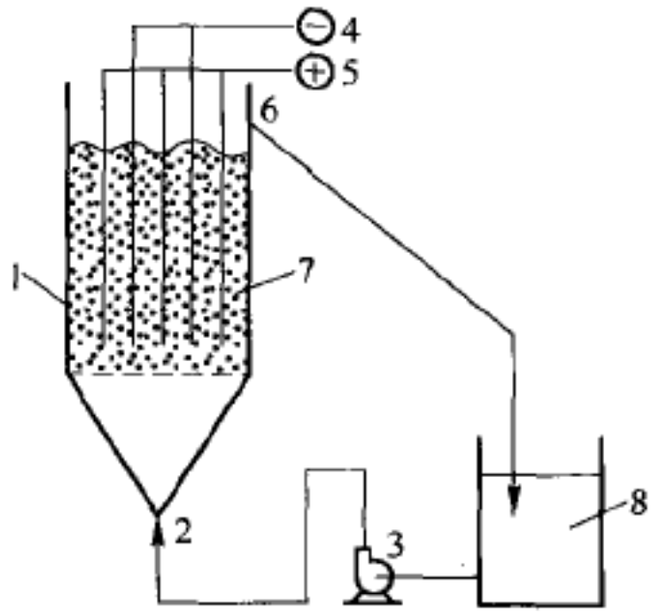


图 53-13 流态化电解装置

1—电解槽;2—电解液;3—泵;4—阴极;5—阳极;6—出液口;7—颗粒;8—贮槽

为了使电镀废水经纯化后可达到工业用水质量标准,在用电化学法回收贵金属后,进行废水净化处理,即用硫酸或氢氧化钠调节 pH = 7 ± 0.2;依序加入 1‰的硫酸钙、1‰甲酸钠(或用 1‰乙醇代替,不需搅拌),分别搅拌均匀;电镀废水中天然存在的微生物,在约 5 ~ 6 h 内快速繁殖、吞食重金属等,并迅速从废水中沉淀,使水净化,待上清液达到工业用水质量标准后,返回电镀生产线。沉渣过滤后,集中处理(如作建筑材料的添加剂)。

53.5 低品位含金固体废料

其他低品位含金固体废料,包括含有少量金的电子废料、废耐火材料、生产加工过程中清扫的垃圾、废渣淤泥等。它们通常和其他贵金属共存,因此其处理方法已在其他有关章节介绍,在此不再赘述。应用中,可根据金的特性,参考其他贵金属废料的处理方法予以处置。

54 含铂族金属二次资源回收

54.1 概述

54.1.1 铂族金属废料的特点

铂族金属应用范围极广，被称为“现代工业维他命”和“第一高技术金属”。除少数工业应用数量比较集中外，大部分相当分散。因此，从再生回收工艺的角度看，铂族金属废料与金、银废料有很多不同，主要是：

（1）品类繁杂、形态各异。由于应用面很广，但每项用量不大，导致废料种类、形状、性质、品位各异、规格众多，其庞杂程度往往比金、银更为突出。

（2）单批数量少、处理规模有限。单件质量有时以克，甚至毫克计。不少场合仅仅是废料中的很小部分，如其中的小接点、小零件、印刷线路（元件）等，这种情况在废旧电子（电气）设备、仪器等的再生利用中经常出现。另外，废料的来源对于多数小企业和个体户往往很不稳定，经常是搞到一批算一批。

（3）取样不易、含量难定。由于品种繁多、规格庞杂，质量、品位难以准确判定。

（4）技术复杂、回收困难。铂族金属提取、分离、提纯技术本来就比金、银复杂，因此除少数高品位或成分单一的废料外，多数回收工艺流程较长、技术要求较高、处理周期也较长。

54.1.2 按废料的类型特征分类

从废料的类型特征考虑，铂族金属废料一般可分为以下几类：

（1）金属和合金，包括各种型材、器皿、锭、金属屑等。

（2）在各种基体（如载体催化剂的各种载体、复合材料的基体等）上通过浸渍、涂、镀、贴或复合上的贵金属及其合金薄膜（层）。

（3）含少量贵金属的各种固体物料，如耐火材料、炉渣、粉尘、垃圾等。

（4）含贵金属的各种液体物料，如溶液、洗液、废液等。

54.1.3 按物料所含的主要金属分类

铂应用最广、用量最大。主要用于汽车排气催化净化，化学、石油化学工业用催化剂；铂饰品；测温元件；玻璃、玻璃纤维工业用坩埚、漏板等。其中，用量最大的是汽车排气净化催化剂和饰品，2004 年分别占总消费量的 50.3%（其中回收 19.72%）和 38.62%。

钯长期是铂族金属中用途、用量仅次于铂的最重要的金属，而价格长期比铂便宜得多。

20 世纪最后 10 年，汽车排气净化催化剂用钯量猛增，1995 年超过铂，2000 年西方发达国家钯用量飙升至 261.3 t，约为同期铂用量的 1.48 倍，以后则因为钯的价格上涨超过铂价，导致用量明显下降；2004 年，用量仅为 115.7 t，钯价也随之降到铂价以下。钯是电气工业中用量最大的铂族金属，主要用作电接触材料和电阻材料，2004 年用量占 14.2%。钯是最重要的氢气净化材料，如最著名的 PdAg(20～25)合金。牙科修复用钯量逐年增加，1996 年达 41.06 t，并有部分取代金的趋势，后因汽车排气净化催化剂用钯量猛增，价格过高，2004 年降为 26.44 t。

铑最大的特点是催化活性和选择性高、寿命长，主要用作汽车排气净化催化剂的添加元素，占总用量的 90% 以上；也是化学、石油化学工业用催化剂的重要添加成分；铑镀层硬度高、对可见光反射率高而稳定，常用于特殊工业用镜、探照灯、雷达及饰品镀层。长期以来，铑一直是贵金属中最贵的，且数量较少，因此通常只作为添加元素使用，常与铂、钯等一并回收。

钌、铱、锇。应用范围相对更小，用量也少得多，其中钌相对多一些。

钌主要用于电子电器(约占 45%)和化学、石油工业(约 45%)；RuO_2 和钌酸盐(主要是 $Pb_2Ru_2O_3$ 及 $Bi_2Ru_2O_7$)电阻浆料是厚膜电阻器最常用的材料；钌也有高的催化活性，用作多种化学合成的催化剂；在合金中，钌通常作为添加元素，少量加入。因此，除钌电阻浆料及厚膜电阻外，多属于附带回收。

铱熔点高、稳定，使其能制成为唯一能在大气中 2100～2200℃ 工作数千小时的难熔氧化物晶体生长用坩埚；铱和铑制备的 Ir/IrRh40 热电偶，使在大气中直至 2000℃ 的温度测量成为可能；铱锇合金很硬，可作笔尖和轴尖材料。

锇在铂族金属中产量最小，应用也最少。OsO_4 在有机合成中作为烯烃及蒽氧化生成醇类的氧化剂和细胞染色剂；锇铱合金用作轴尖、钢笔尖等；也可作为合金添加元素以改善合金的某些性能。

54.2　铂族金属及其合金废料

54.2.1　预处理及简单再生

高品位铂族金属及合金物料的废旧程度往往差别很大。其中，有一些物料只是表面受到灰尘、杂物污染或晶态变化，或仅局部损坏，如硝酸工业用铂合金催化网，及局部变形而材质仍可继续使用的器皿、零部件，可经简单处理、仔细复原和修整后继续使用；某些仅由于使用过程中晶格变化或局部折断而影响使用的丝、片材，可焊接(一般用电弧对焊或氢氧焰烧焊)和加硼砂通电加热处理进行修复，如铂及铂－铑热电偶丝在损坏不严重时即可经处理后继续使用。由于上述情况通常是出现在使用部门及工作现场，且这类物料一般也不作为二次资源予以回收，因此不属于本篇的讨论对象。

对于废件、钱币、金属屑、切片、切边等金属形态的高品位废料，有时为了使一批物料成分均匀、便于取样分析或使它成为可进一步处理的金属锭、阳极板或细粒，可进行熔炼。对于物料中含有的少量杂质，可在熔炼时加入适量的硼砂、苏打(碳酸钠)或碎玻璃，使之造渣；当需要提高贵金属或合金纯度时，可加入氧化剂(如硝石、过氧化钠等)，使铜、锡、锑、砷、铅等贱金属成分以及其他易于氧化的杂质氧化，并与硼砂、苏打、碎玻璃或钾碱等熔剂造渣。

铂族金属熔点较高，一般需用中频或高频感应电炉熔化，炉衬一般用氧化钙、氧化镁、氧

化锆。高温时,铂和碳可以发生反应并变脆,故应避免接触和在含碳气氛中加热;高温、高真空下,铂能使氧化铝、氧化硅等还原,并被铝、硅等元素污染;铂通常可在大气中熔炼,若采用真空或惰性气氛保护则更好。碳也可以使钯变脆,钯还能与磷、硼、硅等反应形成低熔点共晶,因此熔炼时都应避免接触;钯吸气能力强,熔炼时往往需要采用真空或惰性气氛保护;铂族金属中钯熔点最低,常用坩埚材料为氧化铝、氧化锆。铂族金属中铑、铱、钌、锇熔点较高,通常不用重熔的方法处理。铑、铱多用中频或高频感应加热,在大气中可熔炼铱,而铑则宜用真空或惰性气氛保护;钌、锇往往用电子束或电弧炉熔炼,并用惰性气氛保护;熔炼坩埚常用氧化镁和氧化锆。铂族金属浇铸通常用水冷铜模。

重熔法再生处理的主要对象为表面受贱金属及粉尘等污染或机械损伤,通过重熔、造渣除杂质后仍能基本保持原有的纯度和成分,铸锭加工后仍可以继续使用物料,如铂坩埚、各种铂族金属器件等。而在1964年前,中国硝酸及化肥工业用铂合金催化网全靠从国外进口,报废后也需送国外再生;当更新时,其中有少部分损伤较轻的铂网,可在国内进行再生,方法就是先刷净废网上可脱落的细粉,然后用盐酸煮洗两次、水冲洗并干燥后,在氧化锆坩埚内用煤气吹管熔化、铸锭,再拉丝织网使用。

54.2.2 无机酸溶解法

高品位铂族金属及合金废料,通常是全部或部分溶解,然后再从溶液或不溶渣中回收。铂族金属难溶于一般的酸、碱,按与最常用试剂反应的综合能力,其耐蚀性按下列顺序增强:Ag→Pd→Pt、Au→Os→Rh→Ru→Ir。钯是铂族中最活泼的金属,细丝、薄片、细粒(粉末或海绵状)等可溶于浓硝酸和热浓硫酸。王水和水溶液氯化法能够溶解钯、铂。铑、钌、铱、锇不仅不溶于普通酸,致密金属甚至不溶于王水,但在高度分散状态,可溶性明显提高,不仅可溶于王水,甚至可部分溶于热HCl等无机酸。例如:铱在锡碎化、变为高活性分散状态后,用HCl即可部分溶解,当HCl浓度为3 mol/L、6 mol/L、12 mol/L时,Ir溶解量分别为0.0005 g/L、0.51 g/L、2.12 g/L;用12 mol/L HCl煮沸浸出,铱溶解量可达金属总量的8.7%。

实际操作中,铂族金属及合金废料转入溶液,有时十分困难,往往需要采取特有溶解技术,很多情况下还需要经过必要的预处理。常用的方法是碎化(活化)—溶解。

54.2.2.1 硝酸溶解钯合金废料

钯是唯一可溶于浓硝酸和热浓硫酸的铂族金属。通常的钯-银合金废料有:(1)PdAg23、PdAg25、PdAg30、PdAgAu25-5、PdAgAuNi23-3-0.3、PdAgAuNi23-3-1等,可用硝酸溶解。由于氧化钯不溶于硝酸,必要时需用氢还原预处理。合金中的金不溶于硝酸而留在残渣中。(2)PdAgAu合金(成分为:Pd70%~75%、Ag20%~25%、Au4%~5%),用HNO_3溶解Pd、Ag与Au分离,NH_4Cl沉淀Ag,分别提纯Au、Pd、Ag。(3)AgCuPd27-5合金废料硝酸溶解工艺的特点是在弱酸性溶液中使$Pd(NO_3)_2$水解为难溶的$PdO \cdot H_2O$(溶解度约为1.4×10^{-26})沉淀,并与留在溶液中的Ag、Cu等分离,可得到99.95%纯钯粉,总回收率达98.4%。

54.2.2.2 王水溶解及水溶液氯化

铂、钯废料可用王水溶解,形成六氯铂(钯)酸或相应的钠盐。铑溶解十分困难,致密态金属铑不溶于王水;铱、钌、锇不可用王水直接溶解;在铂、钯合金中稀有铂族金属(铑、钌、

铱、锇）含量较高时，王水也不能溶解；通常需要经过特殊处理使之高度活化后，再用王水溶解（参见本书第6篇）。由于王水溶解操作环境恶劣，特别是彻底赶硝的过程冗长，20世纪后期，在工业生产中逐渐被水溶液氯化法取代（参见本书第6篇），但小规模或小批量处理时仍常用王水溶解。

A　铂、铂合金废料

铂合金种类很多，如硝酸和化肥工业用催化剂——铂网，它在使用过程中不断受到氧化腐蚀和各种杂质的污染，使用一段时间后机械强度及催化活性降低，必须更新。20世纪60年代，中国大量使用的铂网是按苏联标准生产的Pt－Pd－Rh三元网（Pt近90%），新网全靠进口，废旧网需送国外再生回收。昆明贵金属研究所1964年提出再生提纯工艺，并和上海合金厂协作进行生产规模扩大试验，1965生产出与进口新网性能相当的国产再生网。燃化部1966年采用此工艺，在太原化肥厂新建铂网回收加工车间，1969年5月生产出第一张合格铂网，从此承担起全国废旧铂网的再生回收任务。扩大试验工艺流程见图54-1。王水溶解，实验室用容积2 L的三口烧瓶，每次约200 g；生产规模扩大试验用15 L三口玻璃烧瓶，浓缩、赶酸用薄膜蒸发器；生产用耐酸搪瓷釜。王水溶解后转为钠盐，阳离子树脂交换除去贱金属，流出液调整成分后，水合肼还原得到混合金属粉，煅烧、H_2还原、熔铸、拉丝、织网。同时，还研究提出了三元分离及铂、钯、铑的分别提纯工艺。

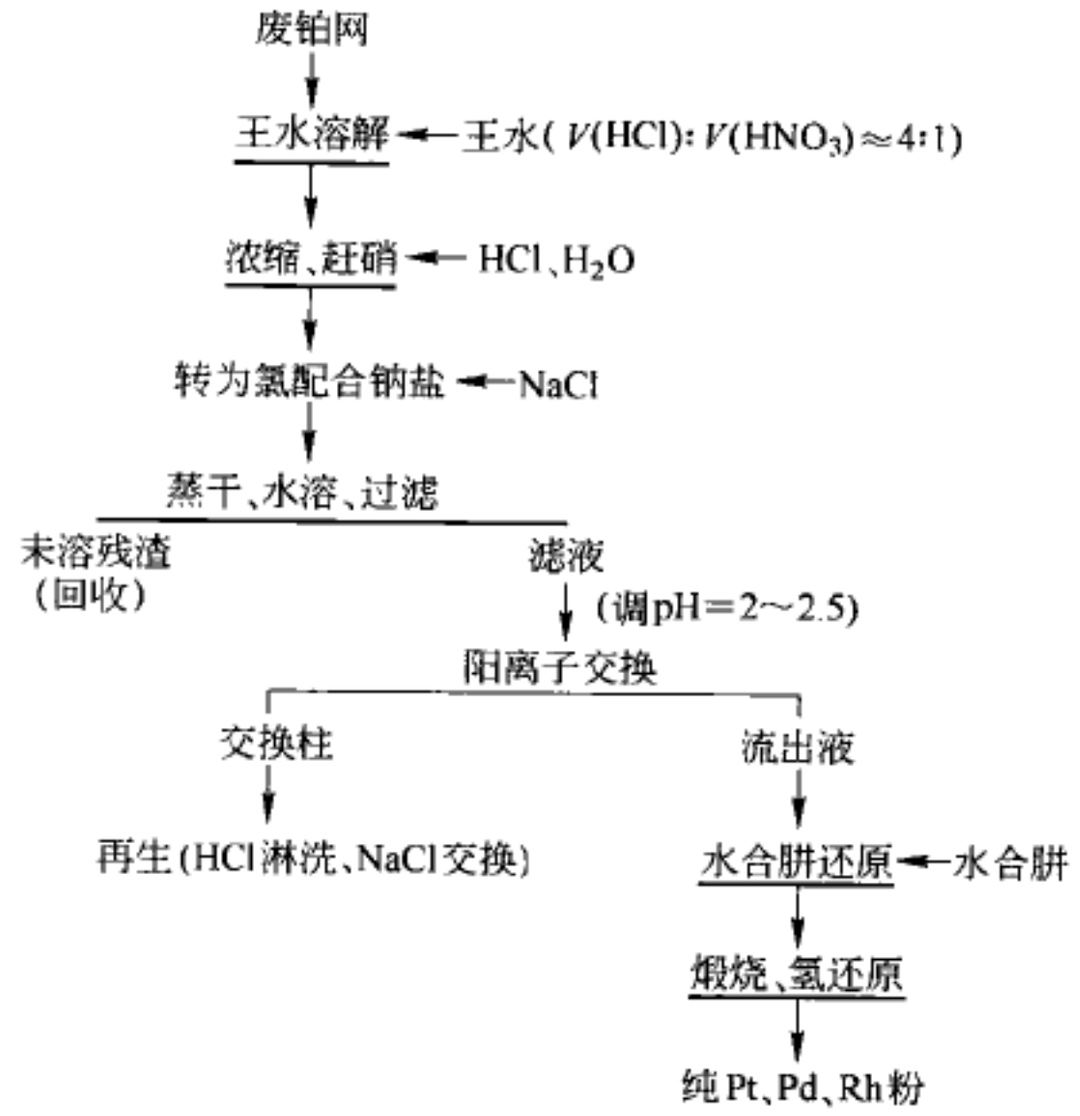


图54-1　废铂网再生提纯工艺流程

大多数铂（如废旧铂坩埚、铂丝、铂片等）、铂合金（如废Pt－Rh热偶，最常用Pt－PtRh10），以及玻璃纤维生产用铂铑合金等都可用王水溶解法回收，其工艺流程见图54-2。

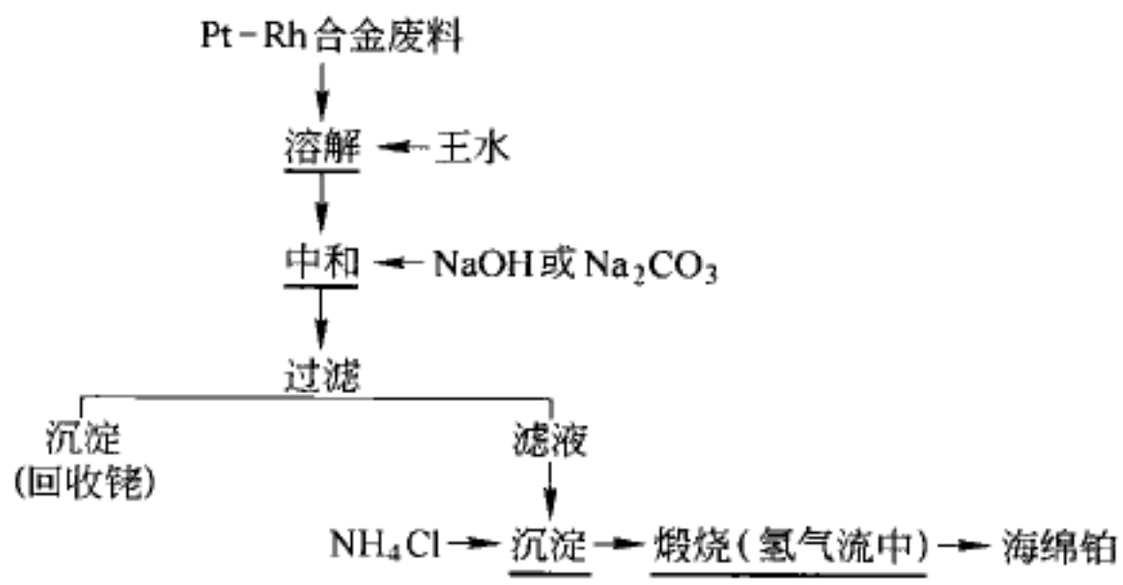


图54-2　Pt－Rh合金再生回收工艺

废铂铑热偶经王水溶解，氯化铵沉淀分离回收铂、铑。通过2次离子交换、2次氯化铵沉淀提纯铂，铂纯度大于99.99%；溶液中的铑经浓缩、蒸发，2次碱化、萃取、氢还原制得铑

粉,纯度达99.9%。铂丝处理,仅需2次氯化铵沉淀、1次离子交换,纯度大于99.99%,铂沉淀率可达99.9%。

玻璃纤维生产用铂铑合金先轧成厚0.07 mm薄片,加入6 mol/L HCl煮1 h除去铁等杂质,然后用纯水洗至pH值为7,分批加入王水直至合金片全部溶解,再加热、浓缩彻底赶硝。

铂铑合金王水溶解、彻底赶硝后,分别用溶剂萃取法、亚硝酸钠沉淀法、水解法、离子交换法等分离铂铑。对比结果表明:水解法虽需多次反复,但不需贵重试剂、特殊设备,分离效果可满足要求。TBP(100%)萃取,扩大试验溶液中Pt74.3 g、Rh5.2 g,回收率为Pt99.6%、Rh98.0%;工业生产时,铂直收率大于96%,纯度99.5%~99.95%。

废铂铑合金(Pt88.0%、Rh8.0%、Pd1.0%、Ir0.5%、贱金属2.5%)压轧成约2 mm厚的薄片,剪成3~4 cm长条,用新配王水溶解、赶硝、转为钠盐,过滤(不溶渣约占物料的质量分数的0.1%~0.3%,待回收铑)。滤液用NaOH调节pH=8~9,钯、铱、铑及贱金属均形成氢氧化物沉淀,Na_2PtCl_6留在溶液中,过滤。滤液加入NH_4Cl沉淀铂,煅烧得到纯铂。水解沉淀渣夹杂的Na_2PtCl_6,加入HCl溶解、H_2O_2氧化,再经2~3次水解。酸化造液,用R410树脂(吸附率:Pt、Pd、Ir>99.9%,Rh0~5%,贱金属0)将铑与其他成分分离,溶液还原后,定性分析:Rh>10%(主体)、Pt0.1%、Pd0.01%、Ir0.005%。处理10 kg以上废料,铂、铑直收率均大于95%。

铂首饰加工厂的磨屑(Pt78%、Pd7.5%,其他为磨料和少量杂质金属),王水溶解、赶硝,NH_4Cl沉淀铂。处理1 kg物料,回收率分别为Pt≥99.5%、Pd≥90%,Pt、Pd纯度不小于99.5%。

B 钯、钯合金废料

废钯、钯合金(如PdIr10、PdIr18)可视原料情况预处理,如碾片、切碎,高温灼烧去油污、包漆等有机物。处理过的废料放入耐酸白瓷缸中,分3批、计量(金属量的3~4倍)加入王水溶解,浓缩蒸干,分3次加入盐酸赶硝酸;盐酸约为(或略多于)王水中配入的硝酸量,至无黄色NO_2气体放出,pH≈1过滤,王水不溶物用自来水洗至无色。废钯铱合金再生回收工艺见图54-3。



图54-3 钯铱合金废料再生回收工艺

54.2.3 碎化(活化)—溶解法

难溶、难加工的铂族金属物料,特别是铑、钌、铱、锇含量较高时,通常采用金属碎化(活化)法处理,使之成为具有活性的高分散粉末,然后再用王水或水溶液氯化法溶解。碎化剂通常为锌、锡、铝等。金属碎化(活化)法在"铂族金属冶金"篇中已有详细论述,相同部分不再重复,下面仅列举一些处理实例。

54.2.3.1 锌碎化

铂-铱合金废料,特别是Ir质量分数不小于10%的废料,处理工艺见图54-4。约800℃灼烧、除去油污或有机物(如漆包层等),厚料先轧(或压)薄至2 mm以下,按m(废料):m(锌)=(4~5):1混合,800℃左右熔炼(表面覆盖5~10 mm厚的NaCl以减少锌氧化挥发)。所得合金用HCl、80℃左右、搅拌溶解除锌,滤渣(铂铱合金粉)王水溶解、赶硝,

$(NH_4)_2S$ 还原，NH_4Cl 沉淀铂，滤液回收铱。

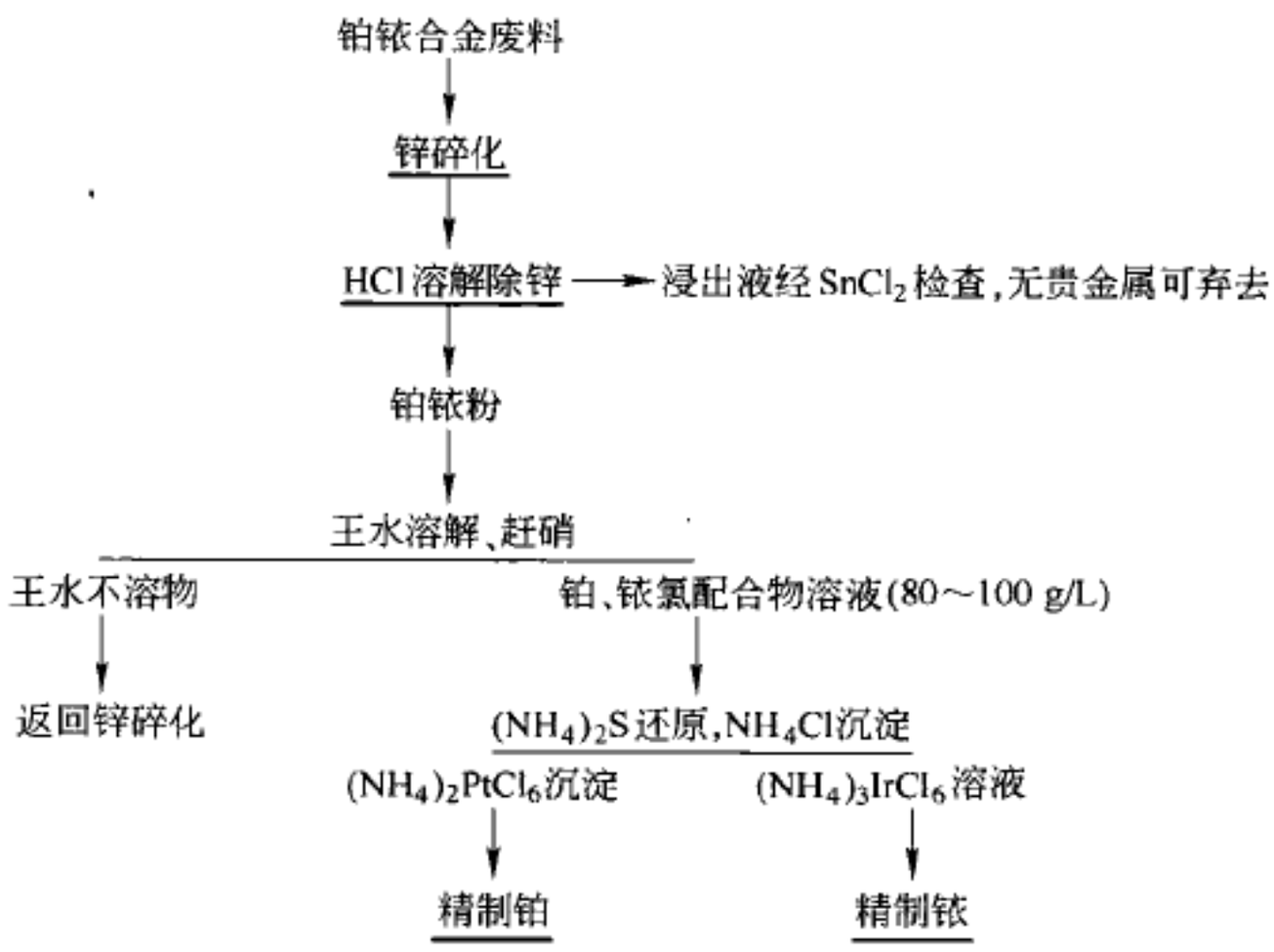


图 54-4　铂－铱合金废料再生回收流程

54.2.3.2　锡碎化

IrRh 热偶废料（包括加工产生的块、丝、屑等废料，以及熔炼时的喷溅物）用锡碎化。工艺流程见图 54-5。

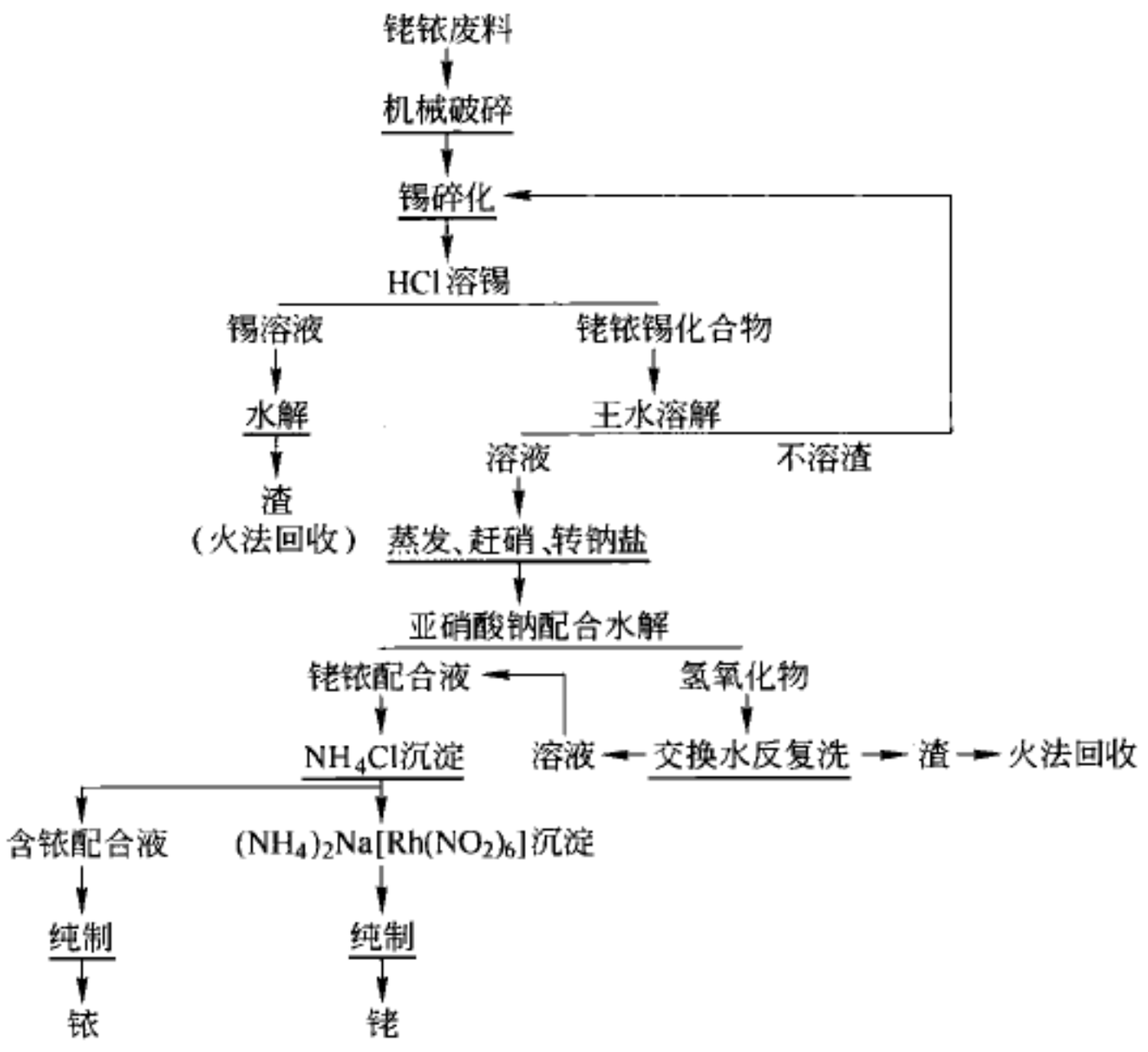


图 54-5　IrRh 合金废料 Sn 碎化—王水溶解回收工艺

从 Pt－Ir 合金相图可知，Ir 质量分数 7% ～99% 的合金在 700～980℃时发生固相分解，锡溶蚀作用强。Ir 的质量分数大于 10% 的 Pt－Ir 合金加入 5～7 倍 Sn，1000℃处理（NaCl 与

KCl 作覆盖剂)2 h,即可形成合金。浸出率与碎化条件有关。例如:PtIr10 合金在坩埚炉内,7 倍 Sn、1000℃、2 h,熔体铸成分散的片状块,盐酸溶解 Sn,得到颗粒尺寸大小不一(小的小于 1 mm、大的 3 ~4 mm)的不溶物,王水溶解,金属浸出率仅为 30% ~40%;改用中频感应炉熔炼后,HCl 除 Sn,合金粉粒度小于 1 mm;王水溶解浸出率 80.2%。这说明由于中频感应炉感应电流产生的搅拌作用,使合金成分均匀化,提高了碎化效果和溶解浸出率。王水溶液赶硝后水合肼还原沉淀铂,粗分后的铂、铱,以通用方法精炼。王水溶解的少数不溶物,可用过氧化钠和苛性钠熔融法处理,铱转化为铱酸钠,水洗除去可溶物后用盐酸溶解,则可全部转入溶液,予以回收。

54.2.3.3 Al 热合金化

专利处理粗铑或高铑含量(w(Rh) >10%)合金废料的条件为:m(铝):m(贵金属) = (4.5 ~5.5):1,混匀放入石墨或瓷坩埚中,1000 ~1200℃、4 h;HCl 浸出(始终保持 pH <1,自热进行)铝合金化后的金属粉末用 $HCl + H_2O_2$ 溶解,溶剂萃取、离子交换提纯,甲酸还原、氢还原得到 99.99% 纯铑粉,直收率 90% ~95%。

铱、铱合金废料在真空感应电炉内(惰性气体,如 60 kPa 氩气;硅酸锆坩埚作容器)和纯度 99.99% 的铜或铝共熔,铸合金扣。每次熔铱 15 ~200 g,合金含 5%、10% Ir(Cu - Ir)及 5%、10%、20%、30% Ir(Al - Ir),冷轧至厚度 0.5 mm 以下。王水长时间回流,铱溶解率:M - Ir5(M 代表 Cu 或 Al)近 100%,M - Ir10 仅为 66% ~70%。在盐酸或碱中,铝合金极易溶解,最佳条件为 3 ~4 mol/L HCl 或 5 mol/L NaOH,残渣用新盐酸或苛性钠溶液加热 3 ~4 h 除铝,彻底洗涤,80 ~100℃干燥得到黑色粉末。Al - Ir20 所得铱粉粒径为 2 ~50 μm、铱晶体直径约为 2 nm,含(2.8 ±0.7)% Al 及(5.2 ±1.8)% O_2,加热不小于 250℃可能产生爆炸;铜合金在不大于 80℃,0.5 ~2 mol/L HNO_3 溶解,可得到 Ir 质量分数小于 0.1% 的纯蓝色铜溶液,不溶物用 2 ~2.5 mol/L NH_4Cl 洗涤,Na_2O_2/NaOH(400℃)或 NaCl/Cl_2(600 ~700℃)熔融,使 90% ~95% 铱转变为水溶性化合物;溶液中的铱可用沉淀、液 - 液萃取或离子交换法回收得到纯铱。

54.2.3.4 复合碎化剂

专利以 AlZn 基合金作碎化剂,按 m(合金):m(待碎化物料) = (5 ~10):1,700 ~1200℃熔融,HCl 浸出;浸出渣水溶液氯化溶解。复合碎化剂碎化效率较高,速度较快,所得贵金属粉末更细,比单纯用 Zn 碎化好得多(参见本书第 6 篇)。

54.2.4 电化学溶解法

铂族合金废料亦可采用电化学溶解法。如铂铑合金,在盐酸溶液中交流电化学溶解,比王水溶解快,且避免了二次污染和复杂的赶硝操作。PtRh10 合金的电化学溶解可参见本书第 6 篇。

54.2.5 氯化焙烧—浸出和熔盐氯化法

氯化焙烧可使铂族金属及合金转化为可溶性氯化物或氯酸盐(参见本书第 6 篇)。相对于水溶液氯化而言,操作更麻烦,设备、技术条件要求较高,因此一般只用于水溶液氯化法难于处理的物料。例如:

(1) 粗铑粉:750 ~800℃,与 NaCl 混合,通氯气氯化 2 ~4 h,稀 HCl 浸出溶解率可达 95%。

（2）铂铑废料溶铂后，粗铑粉（%）：Rh41.74、Pt7.44、Fe10.6 及少量 Sn、Al、Si 和微量铱等，与氯化钠混匀，600℃通氯气氯化，热水浸出，可使物料中 98.5% 的 Rh、99.5% 的 Pt 进入溶液。

（3）IrRh40：可用氯化焙烧—浸出，使其转入溶液，并可利用 K_2IrCl_6 难溶于 KCl 溶液，而 K_2RhCl_6 易溶的性质差异，来实现铑铱的粗分。

熔盐氯化是指在熔融状态氯化。例如：含 Pt、Pd、Rh、Ir 等贵金属的粉末废料，添加 NaCl 混匀，放入石墨黏土坩埚，先后在 500～550℃、750～780℃各通入氯气氯化 1 h。氯化后的物料，趁热倾入不锈钢盘中，待冷却后进行浸出。铂族金属的总浸出率可达 99% 左右。

54.2.6　硫酸氢钠和碱熔法

硫酸氢钠熔融法是溶解铑并与铱分离的古老方法。虽浸出率不高，过程冗长，不适于大量物料的处理，但操作较安全、方便而常应用于小批量粗铑粉提纯（参见本书第 6 篇）。例如：用粗铑粉或含铑废料制取光谱分析用铑基体，就曾采用此方法，铑熔出率一次可达 85% 左右。

氧化碱熔融法是处理贵金属的古老方法（参见本书第 6 篇）。熔块用水浸出，钌（钌酸盐）进入溶液，其余贵金属留在渣中；碱熔还使 Pt、Pd 转化为易溶状态，Rh、Ir 也转为易溶的高价氧化物。缺点是操作烦琐、过滤困难，现已很少采用。

54.2.7　氧化挥发（蒸馏）法

锇、钌具有易氧化生成高挥发性氧化物的特性，而常用于回收并与其他金属分离。

54.2.7.1　通氧灼烧

在氧气流中氧化，海绵锇 800℃时 60 min 全部挥发，500℃时增至 100 min，300℃时 4 h 也挥发不完；而分散附着在石棉上的锇，300℃的氧化速度就相当于 500～600℃。钌挥发需要更高的温度，一般在 1000℃以上（如 1300℃）。用通氧灼烧法回收废锇铱合金中的锇，工艺见图 54-6。用汽油或丙酮除去表面油污，晾干，球磨至 0.074 mm（200 目）；每次称取 50～200 g，平摊于石英烧舟中，800℃通氧使锇氧化挥发，进入吸收瓶。例如：物料中 Os 质量分数大于 20%，需反复通氧灼烧 2～3 次；铱等金属不挥发留在渣中，渣中仍含 2% Os，可在提纯铱前，通过碱熔、蒸馏回收。制取分析纯海绵锇，回收率大于 98%，较适用于 Os 质量分数为 3%～8% 的废料。

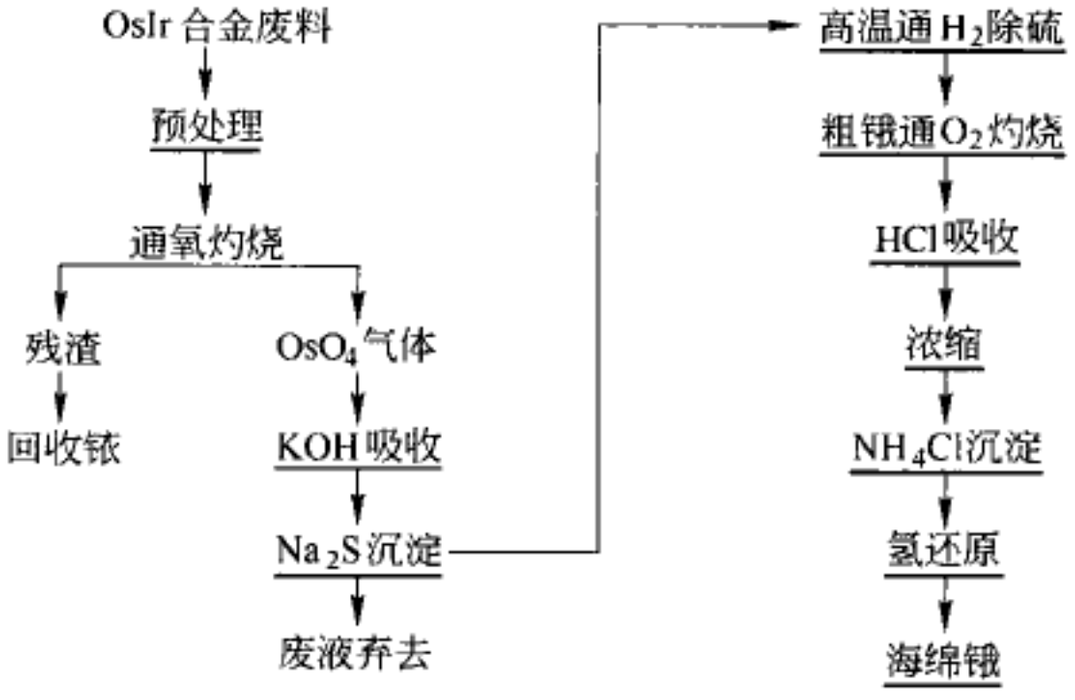


图 54-6　氧化灼烧法回收锇铱合金废料中的锇

54.2.7.2 蒸馏回收锇、钌

氯酸钠在硫酸介质中加热时可分解产生新生态的氧，从而使物料中的锇、钌及它们的氯配合物被氧化为四氧化物挥发，其他铂族金属则以氯配合物形态进入溶液（参见本书第6篇）。此方法可用于处理类似废料。

54.3 含铂族金属废催化剂

54.3.1 概述

贵金属由于 d 电子轨道未填满，表面易吸附反应物，且强度适中，利于形成中间“活性化合物”，而具有较高的催化活性，同时还具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀等综合优良特性，成为最重要的催化剂材料。常用活性金属为铂、钯、铑、银、钌，尤其是铂、钯、铑。

目前，用量最大的是汽车尾气净化和化学、石油化学等工业用贵金属催化剂，因用量大、生产和用户较为集中，相对较易收集，已日益成为贵金属（特别是铂族金属）废料再生回收的最重要来源。催化剂大体上可分为均相催化用和多相催化用两大类，后者占80%～90%。多相催化剂中除少量为金属丝网催化剂外，多数是在多孔无机载体上负载高分散的活性金属。负载型催化剂的载体多为 Al_2O_3、SiO_2、多孔陶瓷、活性炭等，也有的是金属或合金，形状有微粒状、球状、柱状、片（带）状、蜂窝状等。金属丝网催化剂（如铂合金催化网）的回收已在前面章节介绍，故本节集中讨论负载型催化剂，并对均相催化剂予以简单介绍。

贵金属催化剂种类很多，类型、用途和使用条件都有很大差异，因此回收方法也多种多样。处理前，一般应先了解其组分与含量，载体种类与负载方法，形状、大小等；使用过程中的附着物种类、数量、沾污程度，催化剂产生的变化；供给的数量及间隔时间等；综合考虑后，选用经济、合理的先进工艺予以回收。本节介绍的方法，虽有一定实践，但仍不宜照搬。通常对新回收的废催化剂应进行小试，先从工艺流程、技术路线及选用设备等方面对工艺流程进行评价，再从处理量、回收率、运营费以及产品性能等指标对设计方案进行全面估量，同时还应根据原料、产品市场、环保要求等情况对厂址的选择和生产规模作出抉择。

54.3.2 预处理

载体催化剂的制备，一般是将载体原料经配料、成形、烧成等工艺，加工成一定形状（如球状、柱状、蜂窝状等），用浸渍法加载贵金属活性组分及助催化剂，再经还原焙烧而成。因此，贵金属主要是以高活性、微粒状的金属颗粒分布在载体表面，含量一般只占催化剂总量的0.x%～x%，甚至低到小于0.0x%（除Ag催化剂外，高于10%的很少），回收的关键是使贵金属和载体分离。最方便的方法是直接浸出分布在载体表面的贵金属，但由于多数废催化剂已在高温长期使用，直接浸出效果往往不好，而必须经过一些预处理。

回收处理前，根据废催化剂的类型、所含贵金属的种类及数量，尽可能地认真分类，并注意剔除混入其中的各种杂物。对粉状或细粒催化剂，通常可筛分除去部分杂物；对块状或颗粒较大的废催化剂通常还需要经过破碎和进一步细磨；然后，称量、取样分析，分类存放。本节仅简要介绍通常为了除去积碳和有机物，进行的氧化焙烧预处理，其他的特定预处理方法，将在该物料的回收工艺中一并介绍。

失活载体催化剂，一般都会吸附相当数量的有机物并带入其他杂质，多数会造成催化剂

表面积碳，部分金属被氧化或生成硫化物，降低铂族金属的浸出率，经氧化焙烧除去积碳和有机物后浸出率将明显提高。常用的氧化铝载体催化剂中的铂族金属微粒，由于在催化反应过程中处于内外移动的动平衡状态，一些微粒的局部温度可达到1150℃以上，从而使金属微粒周围的 $\gamma-Al_2O_3$ 部分转变成 $\alpha-Al_2O_3$，冷却后，部分包裹铂族金属也将使浸出率降低。例如：废钯催化剂7701（载体 $\delta-Al_2O_3$，Pd 0.3%）、C_2（载体 $\theta-Al_2O_3$，Pd 0.039%）用6 mol/L HCl（104℃，液：固 = 4∶1，1 h）浸出，Pd浸出率分别为34.8%、57.8%；在300～800℃焙烧后浸出率显著提高（见图54-7）。

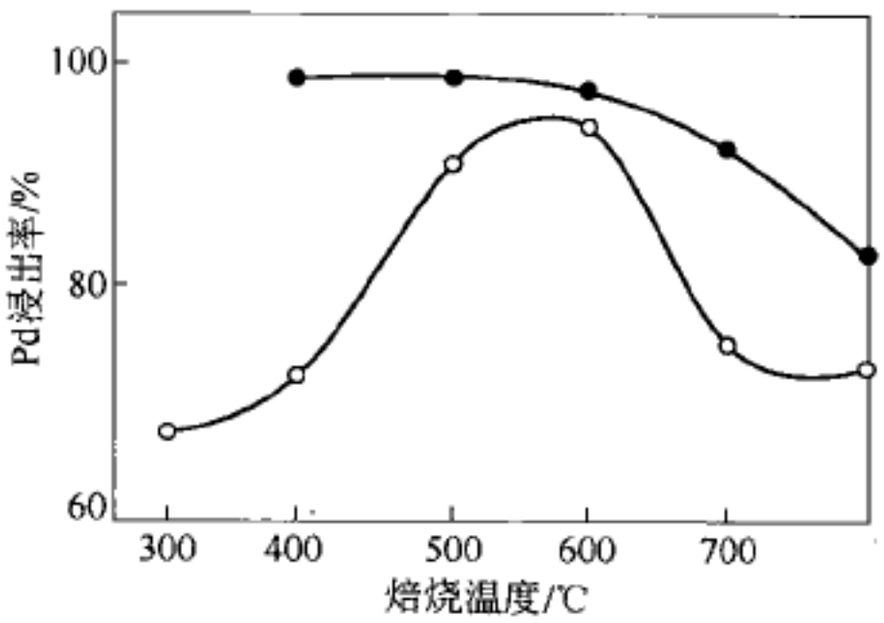


图54-7　Pd浸出率与焙烧温度的关系

氧化焙烧的主要目的是氧化除去物料中的有机物，由于7701和 C_2 催化剂表面有机物的燃烧温度和Pd含量不同，故焙烧温度与Pd浸出率的关系曲线形状也不相同。低温时随焙烧温度升高，浸出率增加，大于600℃随不溶性PdO的增多，浸出率降低。焙烧过的废 C_2 催化剂Pd浸出率与HCl浓度、温度及浸出时间的关系见图54-8、图54-9。例如：废Pt-Re催化剂，空气中500～600℃煅烧4～6 h，失质量近9%。通常为了除去有机物和积碳，应在400～600℃氧化焙烧，至催化剂表面灰黑色消失、变淡而逐渐接近使用前的颜色。

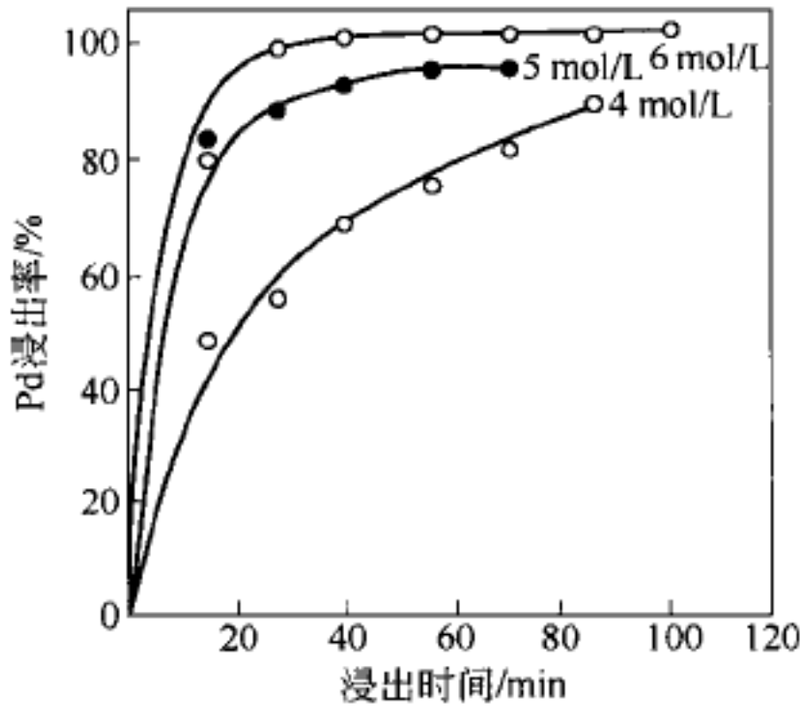


图54-8　C_2 中Pd浸出率与HCl浓度和浸出时间的关系

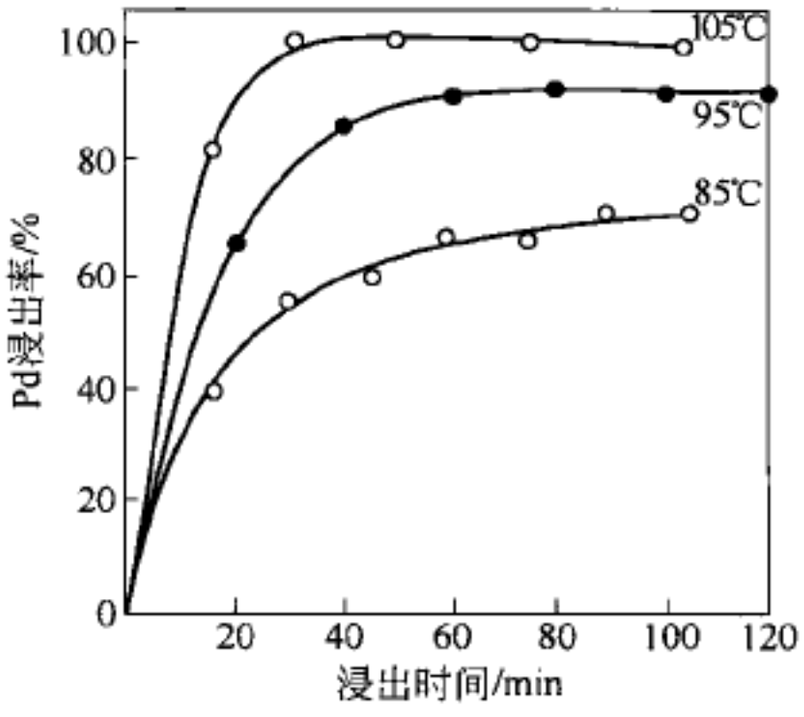


图54-9　C_2 中Pd浸出率与浸出温度、时间的关系

以活性炭为载体的催化剂，为了减少浸出时活性炭对贵金属离子的吸附，一般都需要经过焚烧，将大量的碳燃烧除去。例如：Pd/C废催化剂，进焚烧炉300～500℃恒温8～10 h，冷却后研碎焚烧渣，再往下处理。

γ、δ、$\theta-Al_2O_3$ 在大于900℃受热时，开始转化为酸、碱不溶的 $\alpha-Al_2O_3$，1200℃时，可完全转化，故当选择性溶解活性组分时，可将废氧化铝催化剂在1150～1200℃煅烧。

54.3.3　主要回收方法

54.3.3.1　浸出

载体催化剂中，贵金属活性组分含量很少，且呈高度分散的微粒金属态，集中分布在载

体表面，比较容易浸出，如银、钯可溶于硝酸、硫酸，钯、铂可溶于盐酸，金、铂等可溶于氰化物溶液等，除银外，所有的贵金属都能用王水或水溶液氯化法溶解，因此通常以选择性浸出贵金属作为首选方案。

废催化剂载体为易溶材料时，常采用溶解载体与贵金属分离的工艺，以避免多孔载体对贵金属离子的再吸附，并可通过加入还原、沉淀剂，使进入溶液的贵金属降至最低水平，因而有可能使贵金属的回收率高于溶解活性组分。例如：经常碰到的以活性氧化铝为载体的废催化剂，就常选用此工艺，因铝是两性元素，可采用酸溶或碱溶。物料中氧化硅及氧化铝含量较高时，可配入碱（如氢氧化钠或碳酸钠）加热烧结，使之转变为具有良好水溶性的钠盐，用水浸出与贵金属分离，称为消化—水浸。此工艺因为处理此类物料时，为配制易于流动的炉渣，必须配入大量熔剂，使贵金属回收率降低，且熔炼温度较高。

在废催化剂的处理中，还常遇到载体溶解时，大量贵金属活性组分也同时溶解的情况。因此，有时也可采用全部溶解，再在溶液中分别回收的工艺。

54.3.3.2 火法

复杂废料往往采用具有较强适应性的火法富集工艺。例如：英国已有 50 多年贵金属回收历史的辛德福德贵金属回收厂，20 多年来处理来自世界各地的电子废料，经过多方案比较，最后确定采用以燃烧和熔炼为基础的工艺流程；美国及瑞典（布列登谢莱夫特奥冶炼厂，日处理 100 t 电子废料及废电缆等）的一些工厂还采用电炉熔炼以铜捕集贵金属，然后在铜阳极泥中回收贵金属的工艺。

A 熔炼

熔炼法适应性强、流程短、金属回收率高。目前，世界上几大贵金属废料回收厂都曾采用。其中，重金属捕集法最常用于处理难溶载体和载铂族金属量很少的物料，如低品位废催化剂。常用捕集剂有铅、铜和铁等。通常还原熔炼得到的金属铁，含碳、硅量较高，难于直接用湿法处理。往往用氧化精炼，降低碳、硅含量，使之易于酸浸，可选用工艺方法：（1）富氧吹炼法。金属熔化后，高温通入富氧空气或纯氧面吹，使富集剂、硅、碳氧化挥发或与熔剂造渣。其过程反应剧烈、较难控制，易引起炉料喷溅，造成贵金属损失；同时，产生大量炉气污染环境，用铅作捕集剂时还将造成铅害。（2）加矿石氧化法。其过程较易控制，比较安全可靠。

20 世纪 80 年代中期，尝试用等离子电弧炉熔炼法从废汽车净化催化剂和石化工业废催化剂中回收铂族金属。1993 年，在美国召开的提取冶金会议上介绍了等离子冶金技术在贵金属回收中的应用。对以堇青石为载体的汽车废催化剂，只需配入适量石灰和用于捕集的铁或镍后，通过粉末喷射—等离子体熔炼—快速凝固过程，在铁板上收集磁性部分，即为铂族金属富集物。等离子区熔炼是在高温和超高温（不小于 2000℃）下使物质处于气体离子化状态，最稳定的是用氩或与氢或氮的混合气体，在电弧或喷射等离子流发生器中，通过直流放电所形成的等离子区。等离子流发生器效率不高（电弧式约 10% ~15%，喷射式约 2% ~3%），但它可在炉内保持任何气氛、挥发损失较小、不被耐火材料玷污、熔炼速率很高；而且，比真空感应和真空电子束装置简单，可减少设备制作费用。金属熔体与熔渣澄清分离后，铁合金熔体雾化成粉，然后用硫酸、鼓入氧气浸出铁，得到铂族金属精矿（品位 5% ~7%），金属回收率为：Pt80% ~90%、Pd80% ~90%、Rh65% ~75%。1984 年，美国建成的一套功率 3 MW 等离子电弧熔炼炉，可年产 2 t 多铂族金属。

铜捕集从汽车废气净化催化剂中回收铂族金属，废催化剂和铜或氧化铜及助溶剂、还原剂共熔，形成铜与被捕集金属的合金层和氧化物炉渣层，分离出铜合金；铜合金经氧化吹炼除去氧化铜，多次重复，可使合金质量分数为 Pt33%、Pd12%、Rh3.2%，铂族金属回收率大于99%。铅捕集铂族金属除用电弧炉外，还可用鼓风炉。常用 C 或 CO 造成炉内还原气氛，铅化合物在还原为铅的过程中捕集贵金属，催化剂载体则高温造渣除去；捕集了贵金属的粗铅，用灰吹法除去大部分铅，富集贵金属。通常鼓风炉熔炼铂族金属的损失比电弧炉要大一些。镍锍（镍冰铜）也是很好的铂族金属捕集剂，废催化剂与其他炉料在镍锍炉中熔炼的工艺，已被一些冶炼厂采用。

用于从金属载体废催化剂中回收铂族金属的熔炼法已获得专利，即将催化剂与铜在1150～1600℃熔炼，得到氧化物熔体和含铂族金属的熔融金属。前者，在电炉内用含碳物料还原，得到金属铜，返回熔炼工序；后者，进一步处理以回收和精炼铂族金属。

“从废料及残渣中回收铂族金属”专利用于处理含贵金属残渣、含硫浸滤渣，加熔剂高温熔炼，产出含贵金属的铜锍；氧化除去铜锍中多余的铁、镍后，将贵金属捕集在金属相中。针对低品位（小于10%）或难处理的含贵金属（Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru）物料，发明的“低品位及难处理贵金属物料的富集活化溶解方法”，主要工艺为：熔炼金属锍—铝合金化—酸浸除贱金属—酸加氧化剂溶解贵金属。工艺要点为：

（1）以铁、镍、铜等重有色金属硫化物中的一种或数种及适量的钠硼玻璃渣配料，900～1300℃熔炼，渣锍分离；渣中贵金属可降至约 30 g/t，锍中贵金属直收率大于 99.6%。

（2）含贵金属锍和铝（为锍质量的 0.5～3 倍），1000～1200℃熔炼，使其铝合金化。

（3）1～4 mol/L 稀盐酸或稀硫酸加热（大于 90℃）溶解贱金属，溶液中铝及贱金属离子总质量浓度应控制在不大于 150 g/L；固液分离，滤渣为品位大于 50% 的贵金属活性精矿。

（4）活性精矿用盐酸加氧化剂（如氯气、过氧化氢）溶解全部贵金属，溶解率大于 99.6%。

新工艺的优点是：处理物料的适应范围宽（贵金属品位 1%～20%），工艺简便，对设备要求不高，周期短，所得贵金属精矿品位高、活性好，为以后的分离、提纯，创造了有利条件。用此方法处理含金和铂族金属总量为 7.75% 及 0.32% 的物料，贵金属溶解率大于 99%。

B　挥发法

卤化挥发法是较常用的方法。它依据金及铂族金属在其熔融温度下不与卤素作用，而常见的贱金属和银，则可与卤素反应并挥发（氯化物的熔、沸点如下所示）或造渣除去。

化学反应方程式	熔点/℃	沸点/℃
$2Ag + Cl_2 \longrightarrow 2AgCl$	455	1550
$2Cu + Cl_2 \longrightarrow 2CuCl$	422	1360
$Fe + Cl_2 \longrightarrow FeCl_2$	670	升华
$2Fe + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$	282	315
$Zn + Cl_2 \longrightarrow ZnCl_2$	262	732
$Pb + Cl_2 \longrightarrow PbCl_2$	501	850

挥发作业可在黏土内衬的石墨坩埚中进行，用黏土管将氯气从坩埚底部通入熔体，使贱金属卤化物及卤化银至坩埚上部挥发或从熔体表面扒出，并加入新的废料再次卤化挥发；最后，添加适量的工业用盐清除表面，铸锭。此方法可用于处理含金及铂族金属较高的物料以

获得较纯金属，但贵金属在氯化过程中会部分损失，且挥发缓慢，应用受到限制。

卤化挥发最常用的挥发剂为氯或氟。氟化挥发时，可用氟或氟与氢氟酸的混合物，铂族金属氟化转化方式分为：

（1）氟化烧结。100 ~ 300℃生成铂族金属氟化物，90 ~ 100℃用矿物酸分解其氟化物。例如：处理废钯催化剂，用 90% 氟和 10% 氟化氢作为氟化剂，200 ~ 500℃氟化转化，盐酸浸出回收钯。

（2）氟化挥发。300 ~ 600℃生成挥发性的铂族金属氟化物，水吸收或中温下固体氟化钠吸收。氟化法耗能少，操作简便，金属回收率较高。

氯化挥发法的应用比氟化法更广泛。常用的氯化剂为氯气，氯气与一氧化碳或氧气、二氧化碳、光气的混合气体。例如：废铂催化剂用体积分数 25% 氯气的一氧化碳混合气，500 ~ 800℃处理，挥发的铂化合物用活性炭吸收（300℃），铂回收率近 98.8%（日本专利，特公昭 54 - 10951）。900℃通氯气处理含 Ru 废催化剂，挥发的 $RuCl_3$ 用 NaCl 吸收，钌回收率达 96%。用氯化挥发法处理废铂催化剂，NH_4Cl 吸收挥发的铂，回收率达 92%。铝基催化剂用气体氯高温氯化提取：Pd 在 850 ~ 900℃、Pt 在 1050 ~ 1100℃，氯化 1 ~ 3 h，平均 99% ~ 99.9% 的 Pd、Pt 进入升华物，1.5 ~ 2 mol/L HCl 吸收，置换分离出 Pt、Pd。在 230 ~ 480℃下，用光气、CO、CCl_4 处理废催化剂 60 min，可使 Pd 以氯碳酰化物的形态转入气相，Pd 提取率为 93% ~ 97%。

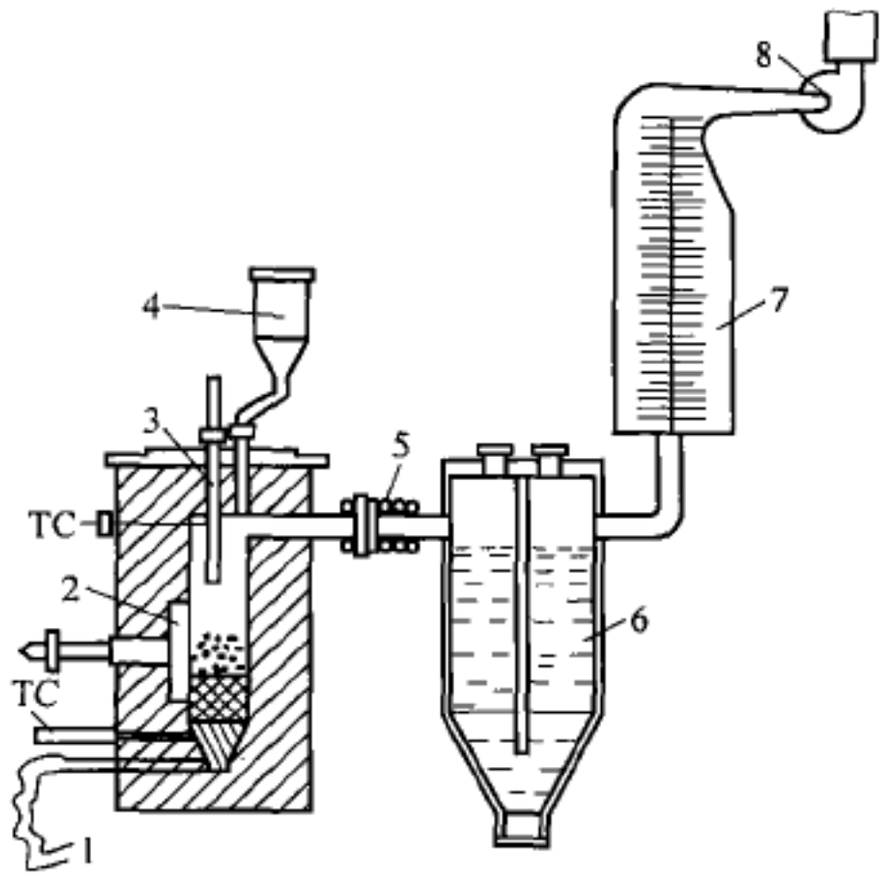


图 54-10 废催化剂氯化法加工装置示意图

1—氯气进口；2—固体残渣卸料口；3—备用排气管；4—装料漏斗；5—冷却器；6—酸性水溶液吸收器；7—涤气器；8—风机；TC—温度计

可挥发催化剂载体，如含 Pd、Rh、Ir、Pt 的氧化铝载体废催化剂与碳粉混合，装入氯化容器并加热流动的含氯气体（如 $COCl_2$、CCl_4、S_2Cl_2 等）、800℃、8 h，使 Al_2O_3 转化成 $AlCl_3$ 挥发；残留物由重力过程富集回收，Pt、Pd、Ir、Rh 纯度为 99%，回收率不小于 99%。

磨细的铂催化剂与碳粉混合、制团，800℃煅烧，除去挥发性组分和得到多孔性物料，再用氯气和光气或 CCl_4 混合气处理，皆有 99% Pt 转入升华物。氯化设备示意图见图 54-10。氯气通过废催化剂料层，挥发性产品从炉顶逸出；原料经加料口定期送入炉内，定期从炉内卸出未反应的催化剂基体（Al_2O_3）。气相产品和游离 Cl_2 鼓泡通过酸性水溶液进行吸收，再通过涤气器、喷洒碱液（NaOH）洗除氯气。其最大困难是难于选择到合适的结构材料。

羰基氯化物挥发法是基于铂和钯与 Cl_2 和 CO 或 $COCl_2$ 反应，生成挥发性的羰基氯化物；最佳温度为 150 ~ 250℃，挥发物经冷凝，从气流中滤出；气体可用于再生 Cl_2 和 CO 返回利用。主要化学反应式为：

$$Pt + Cl_2 + CO \longrightarrow Pt(CO)Cl_2 \uparrow$$

$$Pd + Cl_2 + CO \longrightarrow Pd(CO)Cl_2 \uparrow$$

处理废石油催化剂时，部分载体 Al_2O_3 将发生副反应。其化学反应式为：

$$Al_2O_3 + 3Cl_2 + 3CO \longrightarrow 2AlCl_3 + 3CO_2$$

处理废汽车催化剂，钯回收率近 100%，铂仅 65% ~72%，且有约 15% ~20% 的 Al_2O_3 载体生成 $AlCl_3$。

气相挥发法回收虽富集效果好，但腐蚀性强，设备要求高，制约了它的工业应用。

C　焚烧

焚烧是处理含有机基底物料的最简单途径，操作简便、成本低、周期短，但不能再生回收基底材料，且需配备收尘设备，以防止金属损失。

以活性炭为载体的废催化剂常用焚烧法处理。例如：(1) Pt/C 废催化剂，含 Pt5.6%，C93.0%，Fe、Cu、Zn 等其他金属杂质 1.4%；焚烧得到铂渣(Pt87.2%，Fe、Cu 等 12.8%)，用王水溶解，常规方法精炼；铂回收率 98.6%，纯度 99.9%。(2) 废钯/炭催化剂焚烧用 ϕ29 cm × 65 cm 圆柱形焚烧炉。部分 Pd 高温(900℃)被氧化成 PdO；由于废催化剂比表面积较大(900 m^2/g)，具有极强的吸附能力，故控制焚烧炉上部的废催化剂床层厚度，使其吸附气流带走的细粒钯渣富集在焚烧炉下部的铁丝网上。试验结果见图 54-11 和图 54-12。随焚烧气流量增大、时间缩短，回收率明显降低，较佳流量为 4.0 m^3/h(即焚烧空气流速为 60 $m^3/(h \cdot m^2)$)；提高废催化剂的水分含量有利于钯的回收。采用富氧气体，因焚烧尾气排放量减少，使钯的回收率有所提高，但用工业纯氧(99% O_2)焚烧时，因局部温度过高，部分烧渣黏结在焚烧炉体上，出料不全，使钯回收率反而下降(84.33% ~93.49%)。

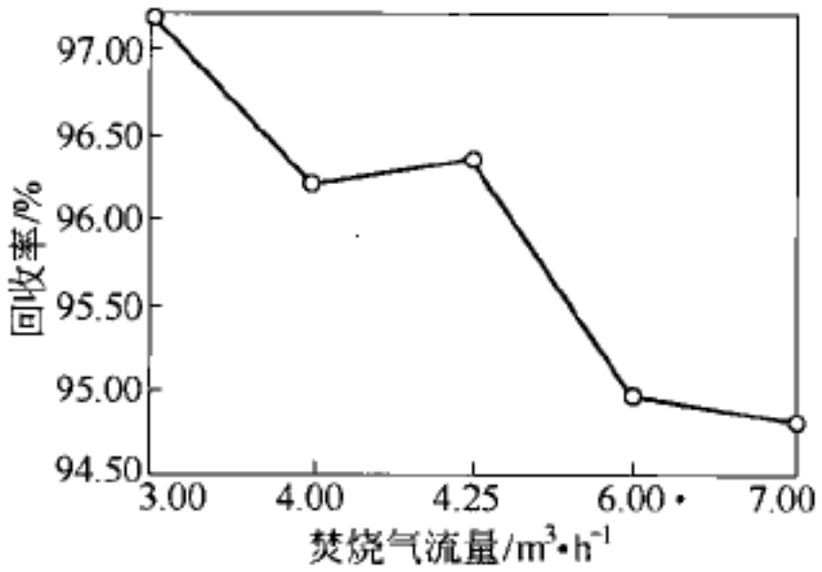


图 54-11　钯回收率与焚烧气流量的关系

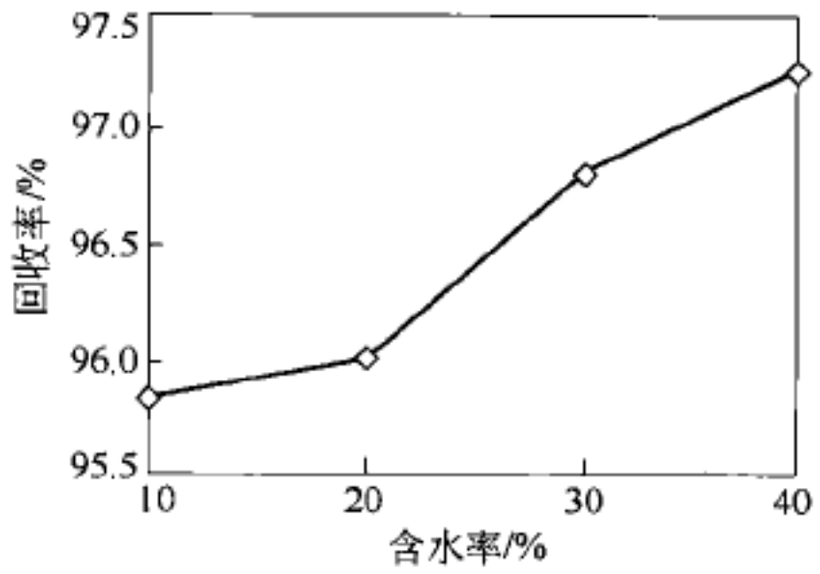


图 54-12　钯回收率与废催化剂含水率的关系

54.3.4　铂(铂合金)催化剂

铂族金属催化剂中，铂催化剂用量最大、应用范围最广，最主要的是汽车排气净化和化学、石油化学用催化剂。活性组分可以是单一的铂，也可以铂为主，辅以其他贵金属、过渡金属、稀土金属等构成二元或多元催化剂。它对氧化、还原、加氢、脱氢及加氢分解反应等均显示出良好的活性。以下仅选择几种用量较大、较有代表性的催化剂，简要论述。

54.3.4.1　化学、石油化学用催化剂

A　废铂催化剂

可用酸浸、碱溶—水浸分离 Al_2O_3、硫酸化焙烧—浸出等方法回收。

a　酸浸

失活的铂小球催化剂(载体为 Al_2O_3)，除含 As、Fe、S 外，一般积碳 7% ~12%。催化剂

制备时,过筛小于 ϕ1 ~ 3 mm 的粉尘,不能作为产品,积累后亦需回收。废催化剂用 30% H_2SO_4 加热至微沸(约 108℃),不时人工搅拌,浸出 2 ~ 4 h,Pt 浸出率小于 0.12%;而未用过的铂粉尘,则近 100% 被浸出,但当均匀拌入变压器油(或其他油),在氢气流中 600℃ 烧至 3 ~ 4 h,铂粉尘变黑后若再用同法溶解,则 Pt 浸出率小于 0.08%;说明 Pt 浸出率低的主要原因是积碳。铂粉尘在硫酸溶解后,每 100 g 铂粉尘加入不小于 2 mL 硫化铵,亦可使 Pt 浸出率小于 0.094%。硫酸浸出渣在 1000℃ 下煅烧 3 h,使渣中的 Al_2O_3 转变为 $\alpha - Al_2O_3$,再用王水浸出铂、NH_4Cl 沉淀及直接水解法精制,产品铂的直收率为 95% 左右。对此工艺还曾进行过热力学分析。

用空气 - 盐酸介质浸出法回收,可获得更好的结果,工艺流程见图 54-13。

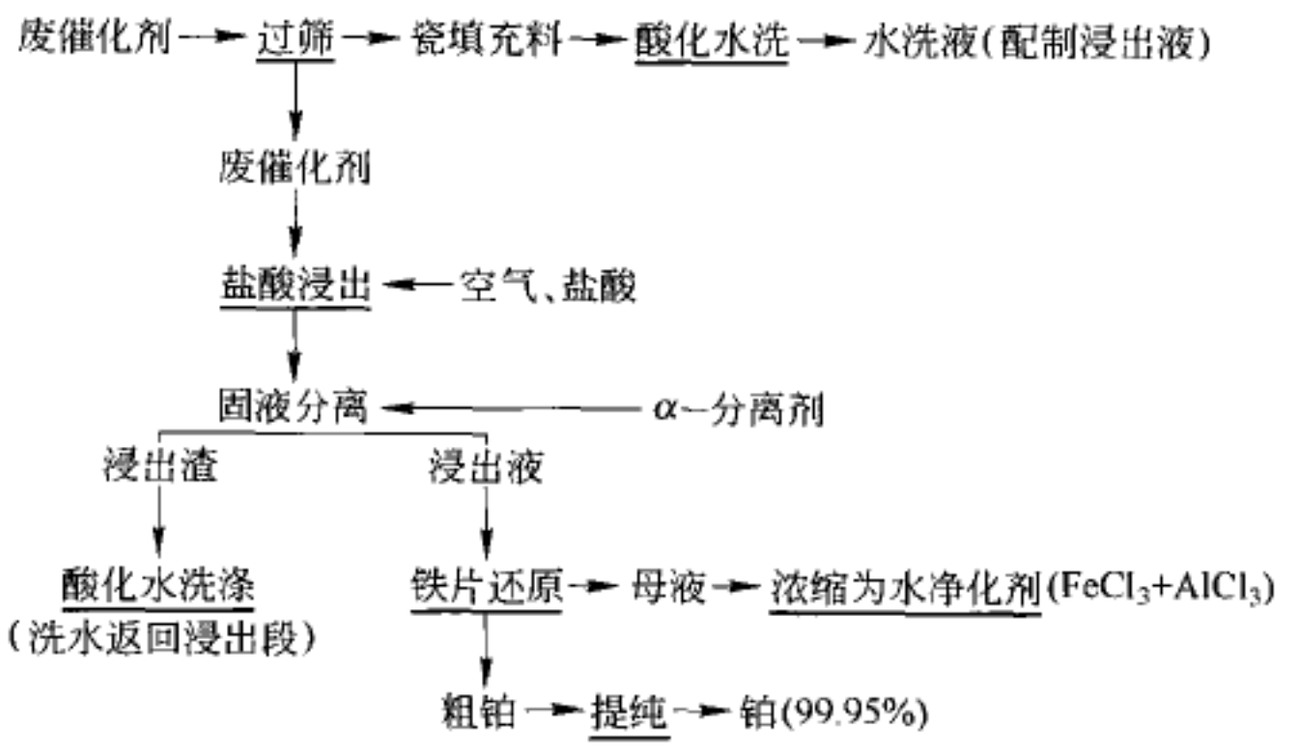


图 54-13 空气 - 盐酸浸出法回收铂的工艺流程

硫酸溶解因为缺乏有效的固液分离方法,需靠大量稀释浸出液、长时间沉清、使分离液固比高达 20,不仅需要大量设备,且溶液处理量大、降低铂的直收率。HCl 浸出,液固比 6 即可,加入分离剂,0.5 h 固、液分层良好,上清液可直接还原或在离子交换柱中提纯;浸出渣约 1%,可连续浸出、工业化生产,Pt 总回收率大于 97%。

废催化剂酸溶后可用阴离子交换树脂吸附铂族金属。工艺要点是:500 ~ 600℃ 焙烧除碳,按 m(废催化剂):m(硫酸):m(盐酸):m(氯酸钠):m(氯化钠):m(水) = 1:2.4:0.6:0.016:0.02:3 混合,110℃ 反应 4 h,过滤;滤液送至阴离子交换树脂(R410)柱,树脂饱和后用 0.1 mol/L HCl 洗涤,20% 高氯酸淋洗;淋洗液(铂族金属 150 mg/L)用水合肼还原得到产品。工业试验结果为:废料中 Pt 质量分数 0.35%,回收率 98.36% ~ 98.58%;Pt 质量分数为 0.874%,回收率 96.64%;Pd 质量分数为 0.36%,回收率 94.02%。铂、钯的产品纯度均达到 99.95% 以上。

Pt 质量分数为 0.62% 的工业废催化剂,600℃ 空气中焙烧 2 h,通氮气 1 h 后,通 H_2 直至室温,酸溶液(HCl 2.8 mol/L、H_2O_2 1.2 mol/L、NaCl 2.5 mol/L)、60℃ 搅拌浸出 2 h,过滤、洗涤,Pt 浸出率为 97.5%。

b 碱溶—水浸分离 Al_2O_3

载体 Al_2O_3 虽可用碱溶液浸出除去,但因长期高温使用过,常压下碱浸效果不好,故采用 NaOH 熔融—水浸(亦称为消化—水浸)工艺处理。如 АП - 52 和 АП - 56 废催化剂 1200 ~ 1300℃ 与 NaOH 熔融,冷却后用 90 ~ 95℃ NaOH 溶液浸出,可得到 Pt 质量分数为

14% ~34% 的富集物;也可以在加压釜中用25% ~40% NaOH 溶液 180 ~280℃加压浸出,澄清、过滤后,得到 Pt 质量分数为 8% ~9% 的富集物。

I_5 催化剂多为 ϕ1.5 ~2 mm 的小球,粉料占 30% ~40%,基体为 $\alpha-Al_2O_3$,成分(%)为:Pt0.35 ~0.36,$Al_2O_3$96.5,Fe0.37,Mn0.11,$SiO_2$0.7,Ni、Pb、Mg 微量。采用碱熔(消化)—水浸工艺处理(见图 54-14)。碱熔条件:700 ~800℃,m(NaOH):m(I_5 催化剂) =(1 ~2):1,1 ~3 h,1 ~2 次;水浸条件:大于 95℃,液固比为 5 ~10 mL/g,10 ~60 min。设计了工业用消化炉(中国专利,ZL95109350.9)每次可处理 400 kg。消化—水浸一次,Al 浸出率 88% ~92%,浸出液中 Pt 质量浓度小于 0.5 mg/L,浸出渣中贵金属富集 8 ~12 倍,Pt 回收率 99.9%,浸出渣品位可达 19% ~27%。水浸液常温搅拌下加入工业硫酸中和,产出含铝产品,铝回收率大于 90%。品位(g/t):Pt789、Pd331、Rh62.4 的废催化剂(小球状氧化铝载体),用上述条件处理一次,Al 可脱除 84%,水浸液中 Pt、Pd、Rh 质量浓度均小于 0.5 mg/L,铂族金属在水浸渣中富集 6.25 倍,回收率大于 99.9%;贵金属富集物用盐酸(浓度 3 mol/L,液固比为 4)、80 ~85℃搅拌浸出 2 h;抽取浸出液,补加盐酸及氯酸钠二次搅拌浸出,合计 Pt 浸出率 99.82%;浸出液中 Pt 质量浓度为 3 ~10 g/L,金属(Fe 或 Zn 粉)置换得到粗铂;王水溶解、载体水解及氯化铵沉淀两次,煅烧得到 99.95% ~99.99% 海绵铂,回收率大于 97%。

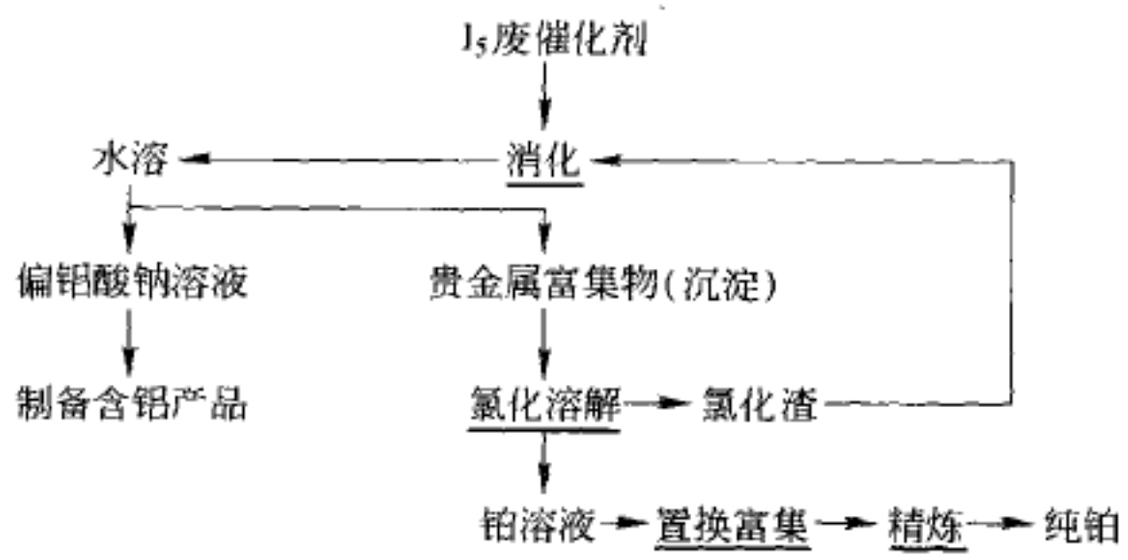


图 54-14　消化—水浸处理 I_5 废催化剂工艺流程

碱熔—水浸工艺处理 0.6% Pt 的废渣(废催化剂经硫酸溶解载体,不溶物高温焙烧—王水浸出铂的不溶渣),其主要成分为 $\alpha-Al_2O_3$ 及少量 SiO_2、SnO_2 等,球磨—HCl(加入氧化剂)浸出,两次浸出率分别为 37% ~28%、18% ~12%。废渣用碱熔—浸出处理,熔融温度、碱渣比、熔融时间对铂、铝浸出率的影响见图 54-15 ~图 54-17。

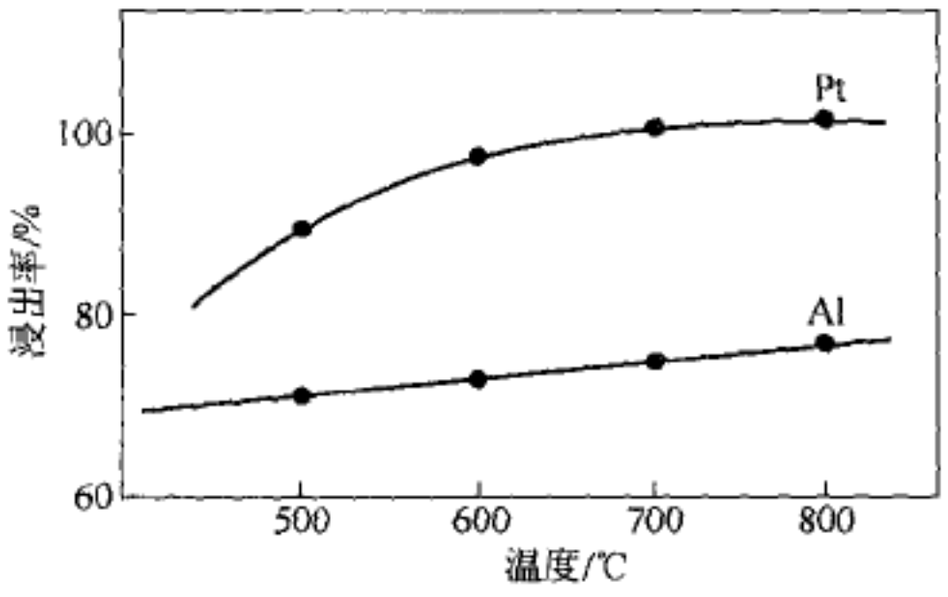


图 54-15　熔融温度与铂、铝浸出率的关系

(碱熔条件:m(NaOH):m(废渣) =1,1 h;浸出条件:液固比为 8,不小于 80℃,酸度 0.2 mol/L)

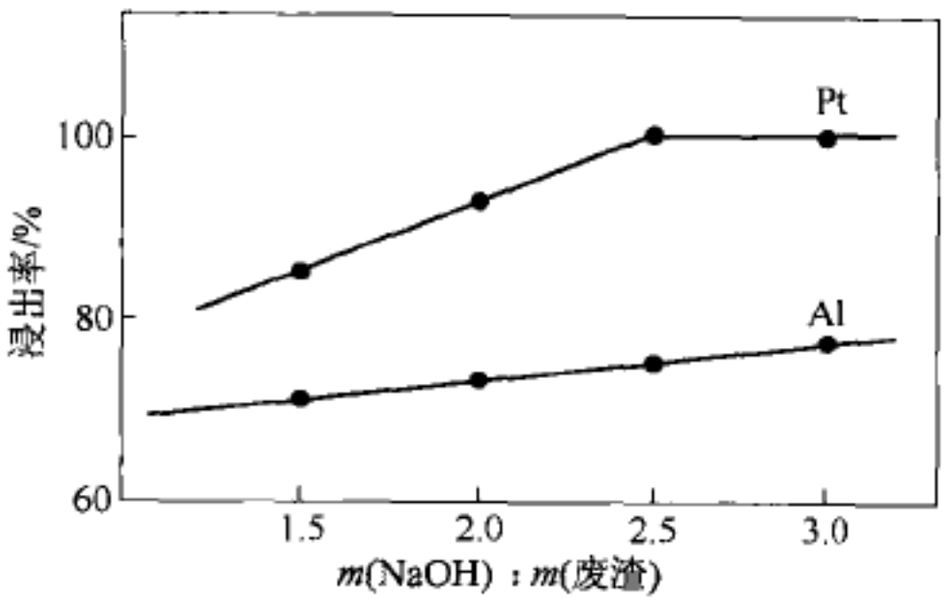


图 54-16 碱渣比与铂、铝浸出率的关系
（碱熔条件：熔融温度 500℃；其他条件同图 54-15）

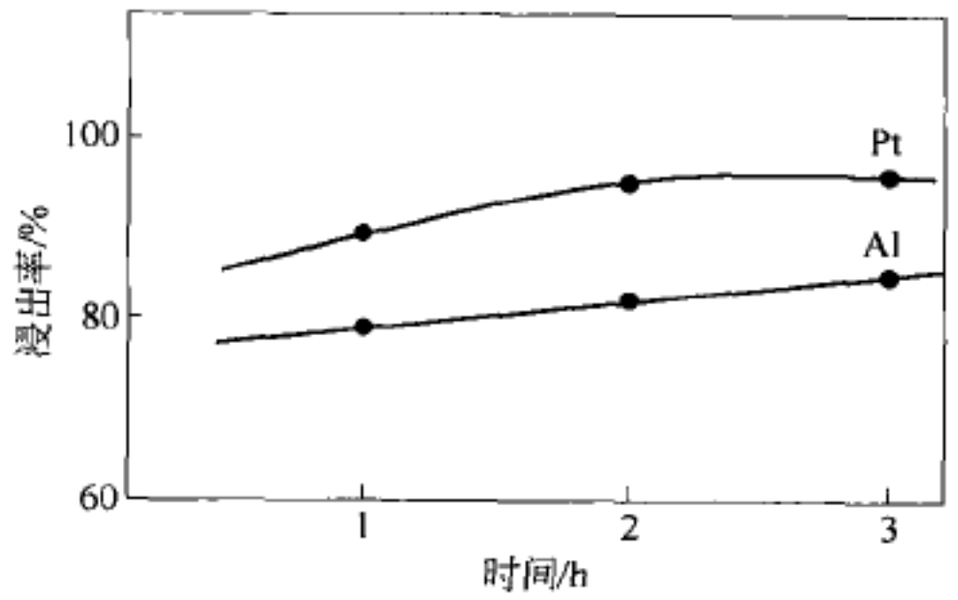


图 54-17 熔融时间与铂、铝浸出率的关系
（碱熔条件：熔融温度 500℃；其他条件同图 54-15）

碱熔条件：700 ~ 800℃，m(碱)：m(渣) = 1：(1 ~ 2)，2 ~ 3 h；浸出条件：温度不小于 80℃，液固比为 8 ~ 10 mL/g，30 ~ 60 min，酸度不小于 0.1 mol/L。扩大试验在反射炉（燃料为无烟煤）内进行，每炉处理 50 kg，熔渣用稀盐酸溶解。碱熔、水浸—氯化浸出一次，浸出率为 Pt 近 97%、Al 大于 85%；经二次碱熔、水浸—氯化浸出，总浸出率为 Pt 大于 99.5%、Al 大于 93%。浸出液酸度 0.3 ~ 0.5 mol/L，一般 Pt 质量浓度为 200 mg/L，直接进入离子交换柱，解吸液加入氯化铵沉淀铂，煅烧获海绵铂产品（纯度大于 99.95%），回收率大于 99%；Al 回收率大于 90%。

c 硫酸化焙烧—浸出

硫酸化焙烧是将硫酸润湿后的物料（浓 H_2SO_4 用量为催化剂质量的 3 倍），在机械耙臂搅拌式焙烧炉（或回转管式炉）中 254℃ 焙烧；焙烧块冷却后用水浸出，不溶残渣率为 12% ~ 13%。对废 АП - 56 型催化剂，滤渣中 Pt 质量分数为 4.6% ~ 4.8%，焙烧块用 10% H_2SO_4 溶解，可得到 Pt 质量分数为 7.5% ~ 8.5% 的富集物。

废催化剂先在 500 ~ 600℃ 焙烧除去有机物和积碳，再硫酸化焙烧，用 15% ~ 20% H_2SO_4 溶液浸出（100 ~ 110℃、搅拌 3 ~ 4 h），废铂、钯催化剂（АП - 6、ШПАК - 0.5）浸出渣可含 9% ~ 10% 贵金属。或者，先用 10% ~ 12% H_2SO_4 浸出废催化剂中的 Al_2O_3 后，滤渣再经过 550 ~ 600℃ 焙烧，硫酸二次浸出，可得到 Pt 质量分数达 20% ~ 22% 的富集物。若将一次浸出渣与碳混合，750 ~ 800℃ 在空气中煅烧，再进行二次硫酸溶解，可得到 25% ~ 30% Pt(Pd) 的富集物。因浸出时会有部分 Pt(Pd) 进入溶液，为防止 Pt(Pd) 损失，需加入少量硫化铵，使之从浸出液中沉淀出。

B 废铂双金属催化剂

废铂 - 铼、铂 - 锡等双金属催化剂一般用湿法回收。

a 铂 - 铼双金属催化剂

用铂 - 铼双金属催化剂，芳烃产出率比用单铂催化剂更高和稳定。3721 铂 - 铼催化剂以 $\eta - Al_2O_3$ 为载体，失活后 Pt0.23%、Re0.13%，400 ~ 600℃ 煅烧 4 ~ 6 h，失质量近 9%，由黑色变为粉红色（煅烧过程中未发现铼损失）。为了同时回收铼，曾拟定加压氨浸铼—硫酸溶解 Al_2O_3—王水溶解铂—铂提纯工艺，但铼浸出不完全（近 80%），Pt、Re 直收率不高，分别为 90% 左右和 80% 左右；后改为 H_2SO_4 中加入硫化铵（300 g 废催化剂加入大约 15 mL）溶解 Al_2O_3，获得富集 Pt、Re 的浸出渣。浸出渣处理分为：(1) 通空气 600℃ 煅烧，氨吸收装置吸收挥发的铼，煅烧料加压氨浸铼，氨浸液阳离子交换净化铼；氨浸渣王水溶解，氯化铵沉

淀铂。金属直收率为:Pt 大于 95%、Re 大于 95%。(2)300℃煅烧,两次王水溶解,溶解率 Pt99%、Re 近 100%;浓缩赶硝、转为 pH = 1.5 的 HCl 介质,732 强酸性阳离子交换树脂交换除杂质;得到纯氯铂酸和高铼酸溶液,调整成分即可用于制备新催化剂;直收率为 Pt 近 95%、Re 近 95%。相应工艺流程见图 54-18 和图 54-19。

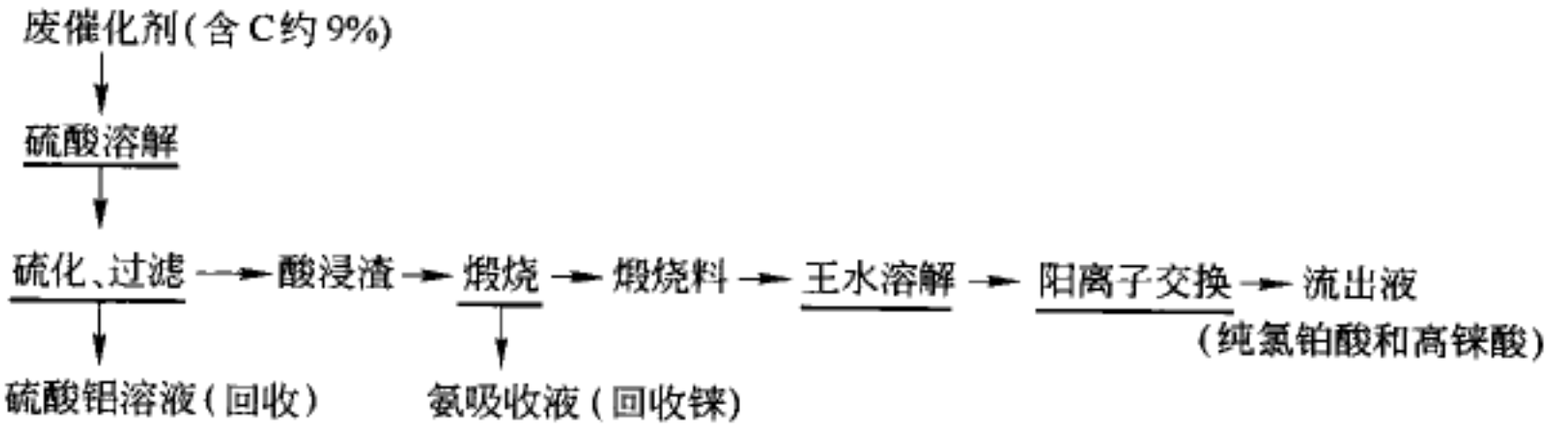


图 54-18　废铂-铼催化剂铂、铼不分离的回收工艺流程

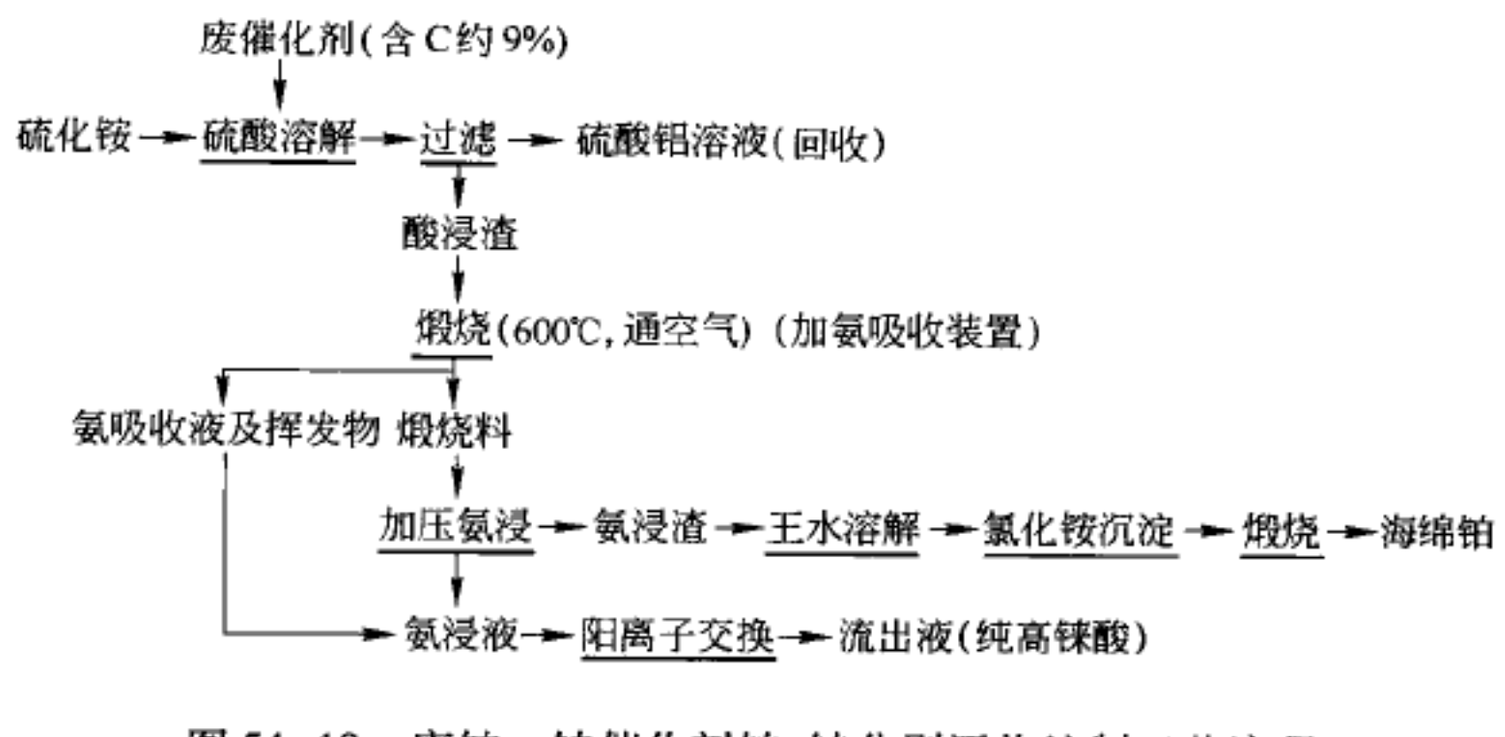


图 54-19　废铂-铼催化剂铂、铼分别回收纯制工艺流程

废催化剂筛选除杂、磁选除铁→1 ~ 3 mol/L HCl 浸泡、空气搅拌除铁→600 ~ 900℃焙烧脱碳→酸溶→酸浸液通过离子交换树脂吸附→NaOH 淋洗树脂→淋洗液分离提纯 Pt、Re 的工艺流程,可提高铂、铼回收率和利用 Al_2O_3。试料品位为:Pt0.34%、Re0.34%、$Al_2O_3$94.52%,产品回收率为:Pt99.13%、Re98.10%。

R410 系树脂吸附工艺可从废催化剂中成功回收铂(w(Pt) > 99.95%)。D999 系列新功能树脂在不同酸度的盐酸溶液中,铂、铼的吸附率及分配系数见表 54-1。树脂负载 Pt1.19 ~ 4.95 mg、Re0.01 ~ 4.66 mg 时,用淋洗剂 A 或 B 分步淋洗回收铂和铼,回收率分别为:Pt99.39%、Re 近 100%。

表 54-1　酸浓度对 Pt、Re 吸附率及分配系数的影响

酸浓度/mol·L^{-1}	Pt 吸附率/%	Pt 分配系数/%	Re 吸附率/%	Re 分配系数/%
0.008	99	4950	93.1	685.3
0.24	95.4	1037	55.0	61
0.5	85.8	302	23.4	17.0
1	64.8	92	20.2	12.6
2	43.7	39	15.2	9.0
3	30.4	22	0.4	0.2
4	26.6	18	0.2	0.1
5	25.8	16	0	0

b 铂 – 锡双金属催化剂

废铂 – 锡催化剂为黑色小球，直径约 2 mm，载体 $\gamma - Al_2O_3$，500℃ 焙烧失质量近 10%，含 Pt0.359%，Sn0.72% 及少量 Fe、Li 等。先各取 5 g 废催化剂分别用 150 mL 的 20% HCl、HNO_3、H_2SO_4、NaOH 在电炉上加热溶解 1 h，载体溶解率相应为：32.3%，34.5%，85.1%，63.8%。试验可知，硫酸溶解能力较强，且盐酸溶解时有少量铂进入溶液，故选用硫酸。系统考察了硫酸体积分数、浸出温度对载体溶解率的影响（见图 54–20 和图 54–21），以及浸出时间及酸度对铂浸出率的影响（见图 54–22 和图 54–23）。

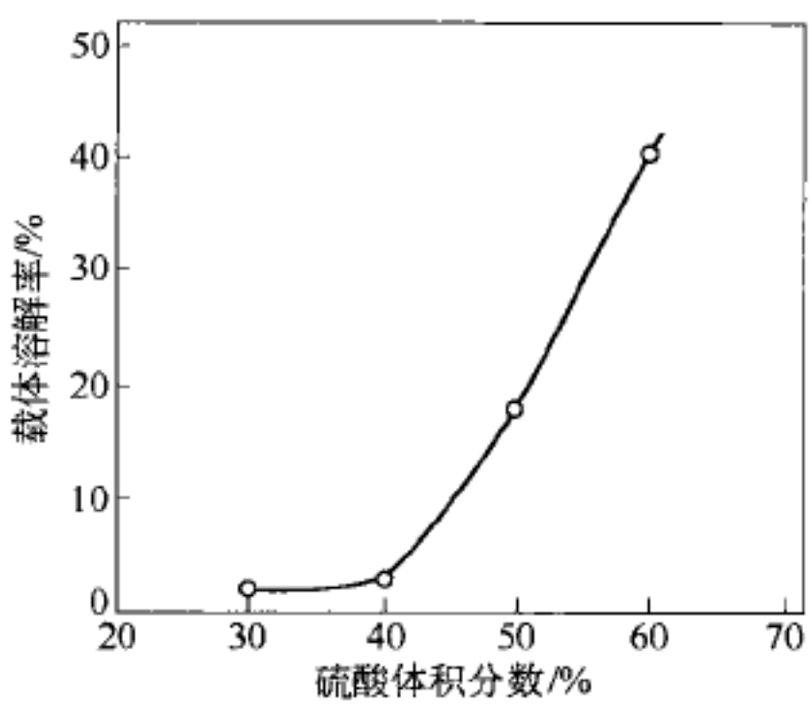


图 54–20 硫酸体积分数对载体溶解率的影响

（液固比为 6，时间 1 h，室温（10℃））

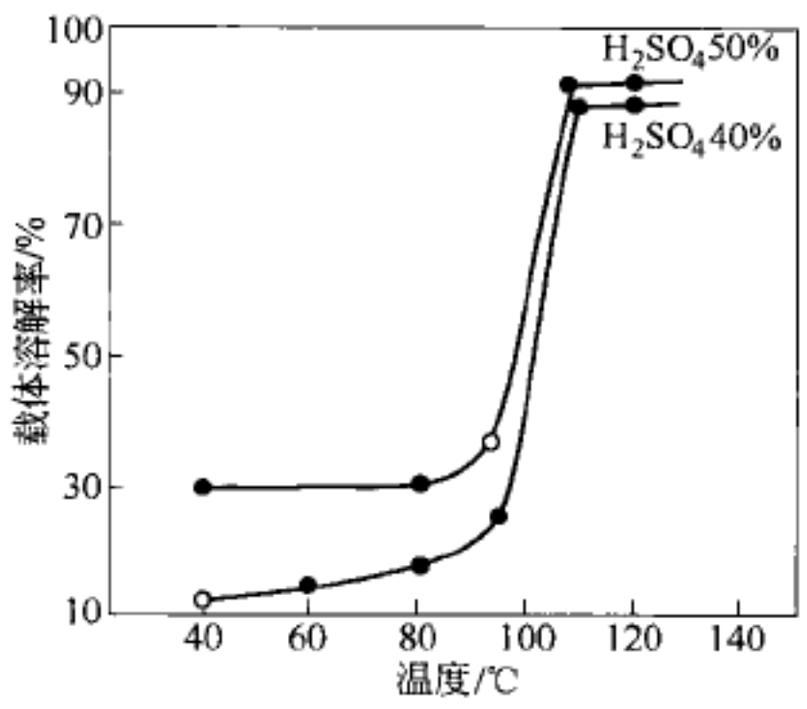


图 54–21 浸出温度对载体溶解率的影响

（液固比为 6，时间 1 h，室温（10℃））

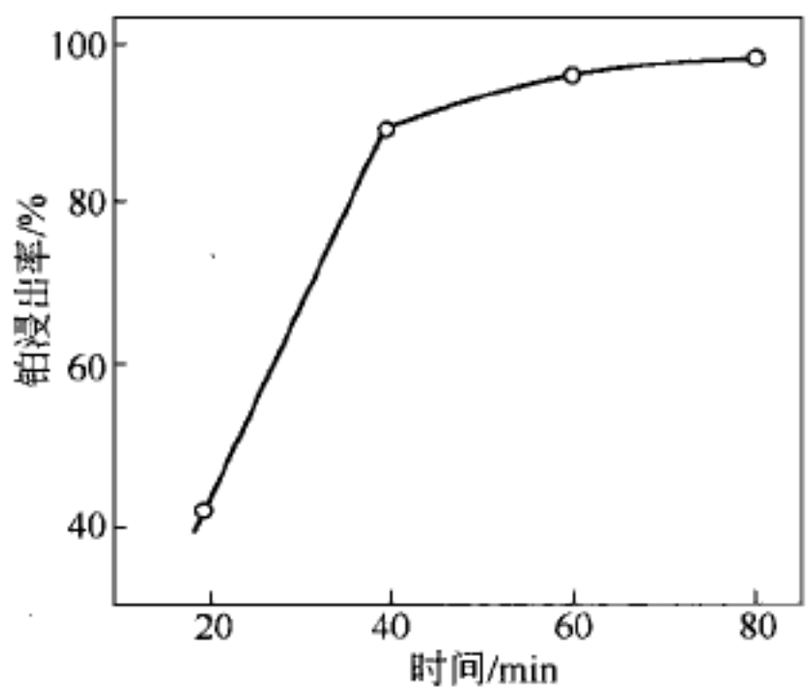


图 54–22 溶解时间与铂浸出率的关系

（液固比为 8，温度 40℃，c(HCl) = 8 mol/L）

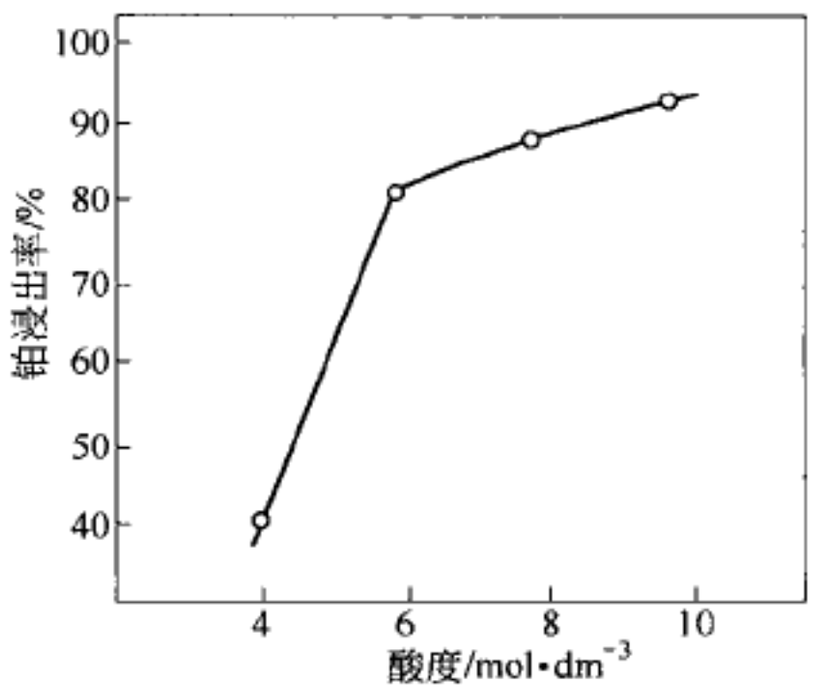


图 54–23 浸出酸度与铂浸出率的关系

（液固比为 8，时间 2 h，温度 40℃）

选定条件为：硫酸体积分数 35% ~40%，微沸（约 106℃），两次溶解，载体溶解率大于 98%；不溶渣经焙烧除炭，铂富集 20 倍以上（渣量约 2%），铂溶解率约 4.0% ~4.8%，故应加入沉淀剂（如硫化铵），以保证铂的回收。不溶渣 600℃ 焙烧，焙砂用盐酸加入氯酸钠（为焙砂质量的 1/15）溶解，氯铂酸铵沉淀法一次分离，产品纯度大于 99.9%，铂回收率达 98%。

若溶解后用阴离子交换树脂吸附回收铂，可得到纯海绵铂（99.9%）。两种催化剂中 Pt 的回收率分别为：PS – 3861 99.15%、R30 – 156 99.52%。滤渣含微量铂（Pt0.002%），可按中国专利“催化裂化助燃剂制备方法”，加工为石油催化裂化的助燃剂。此方法亦可用于处理 0.32% Pt 的废二甲苯异构化催化剂（$Pt/SiO_2 - Al_2O_3$），回收率 99.6%；铂 – 铼废重整催

化剂(Pt0.2% ~0.3%),回收率98.5% ~99.4%。

54.3.4.2　汽车尾气净化用催化剂

20世纪70年代以来,失效的汽车排气净化器逐步成为最重要的铂族金属二次资源。近年来,载体主要有堇青石(圆、椭圆柱形蜂窝状)和金属(长矩形片卷成圆柱状)两种,并以前者为主。金属载体可用酸溶解贱金属,获得含铂族金属品位很高的浸出渣;还可用氢氧化钠、硫代硫酸钠和联氨(N_2H_4)的溶液浸出,使氧化铝催化活性层溶解,再回收铂族金属。

堇青石载体的主要成分为:$2FeO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 0.5SiO_2$ 或 $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 0.5SiO_2$,难溶于酸、碱。堇青石线膨胀系数小、强度大,多用挤压成形法制成薄壁蜂窝状载体,煅烧定形;表面涂敷(通常用浸渍法)$\gamma - Al_2O_3$ 活性涂层,加载贵金属(配成浸渍溶液,用浸渍法附着于 $\gamma - Al_2O_3$ 活性涂层上),干燥、还原,制成活性金属高度分散的催化剂。目前,汽车催化剂用贵金属有:Pt、Pd、Pt - Pd、Pt - Rh、Pt - Pd - Rh 等多种。近年来,使用最多的是 Pt - Pd - Rh(数量以 Pt、Pd 为主)三元催化剂。还有的催化剂加有少量稀土化合物;为了节省贵金属,近年来已开发出一批以稀土为主并加入少量贵金属的催化剂,其中昆明贵金属研究所具有自主知识产权的"贵金属 - 稀土过渡金属汽车尾气净化催化剂",产品可满足欧洲新车辆排放标准的要求标准,已在昆明高新技术区建厂生产。

目前,国际上的重要回收技术已在一些综述中介绍,主要有以下一些回收技术。

A　湿法氧化酸浸

前期以 $\gamma - Al_2O_3$ 为载体的小球状催化剂,通常采用全溶法处理。棒磨机(或球磨机)中湿磨(防止粉尘飞扬)约至0.074 mm(200目),两段硫酸浸出(一段为中性浸出,溶液中微量铂族金属以 TeO_2 为捕集剂,并加入铝屑置换;二段为高酸度浸出),浸出渣和铝置换沉淀合并,用氯气 - 盐酸浸出,金属回收率(%)为:Pt88 ~94、Pd88 ~96、Rh84 ~88。

蜂窝状堇青石废催化剂常采用选择溶解法,破碎至25 ~26 mm,稀硫酸浸出 $\gamma - Al_2O_3$,倾滗法分离,溶液中的少量铂族金属可用铝屑等置换回收;倾滗渣在盐酸介质中加入氧化剂(如 HNO_3、NaOCl、Cl_2、H_2O_2 等)溶解铂族金属。例如:用 Cl_2 - HCl 溶解(条件一般为:75 ~95℃,6 mol/L HCl,缓慢或分批加入氧化剂,浸出2 ~2.5 h),用倾滗法得到浸出液,以 TeO_2 为捕集剂,SO_2 还原得到铂族金属精矿;精矿用 Cl_2 - HCl 溶解,磷酸三丁酯(TBP)萃取除去Te,得到高质量浓度铂族金属溶液,金属回收率(%)为:Pt87 ~92、Pd85 ~93、Rh78 ~85。

汽车废催化剂浸出的最大问题是铂族金属提取率不稳定,常有10% ~15%的波动,而未用过的新催化剂,提取率可达98% ~99%。这可解释为:铂族金属周围的 $\gamma - Al_2O_3$ 在1150℃以上转变为 $\alpha - Al_2O_3$,因包裹而阻碍浸出。特别是铑的回收率不高,可能是生成难溶氧化物(Rh_2O_3),如用氢还原预处理,浸出效率提高,但处理成本增加。$HCl + H_2O_2$ 体系中,添加氟化物离子对溶解有明显的增强作用,加入浓硫酸也有利于浸出。

昆明贵金属研究所开发的硫酸化焙烧预处理工艺,失效废催化剂贵金属品位为:Pt0.1% ~0.2%、Pd0.03% ~0.08%、Rh0.002% ~0.03%,吨级规模验证试验的回收率为:Pt97.5%、Pd96.48%、Rh96.35%。但是,环境污染严重,必须强化废气(主要是 SO_2、SO_3)处理系统。

高温、高酸(H_2SO_4 - HCl)浸出失效汽车排气净化催化剂,得到残酸量(2.26 mol/L)、贱金属质量浓度高(总质量浓度达 *xx* g/L)、贵金属质量浓度低(Pt60.11 mg/L、Pd50.10 mg/L、Rh6.24 mg/L)的溶液。用R410阴离子树脂吸附,达饱和前对 Pt、Pd 吸附很彻底,不吸附

Rh。负载树脂以硫脲溶液淋洗为宜，含 Rh 流出液，可考虑用另一种吸附 Rh 的树脂进行富集，最终流出液中的全部贵金属含量都小于 0.5 mg/L 方可排放。

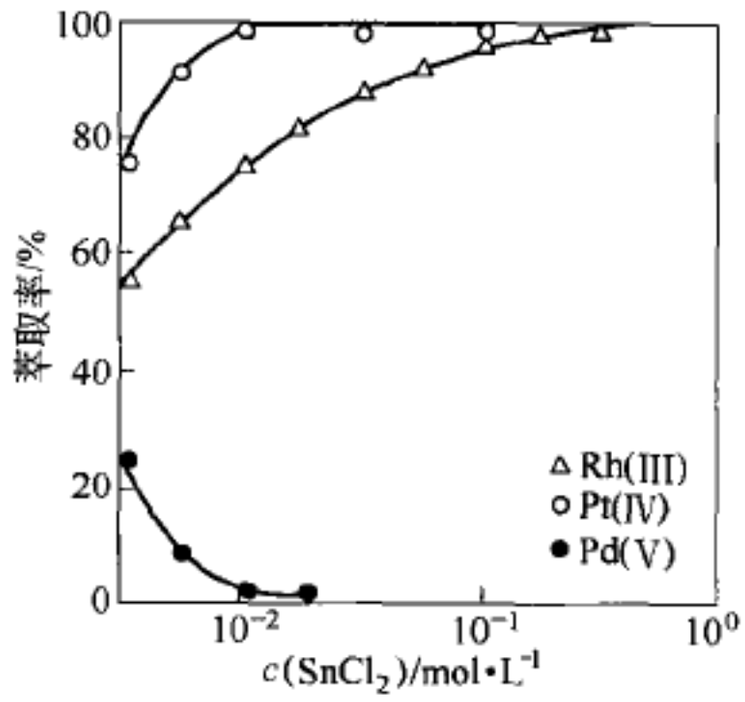


图 54-24 HCl 铂族金属萃取率与水相中 $SnCl_2$ 浓度的关系

（平衡时间：1 min；有机相：75 mmol/L Cyanex921；水相：Rh^{3+}、Pt^{4+}、Pd^{2+} 各为 1 mmol/L，HCl6.0 mol/L）

Rh 萃取率皆随萃取剂浓度增加而提高。

酸浸—离子交换工艺：废催化剂破碎→无机酸溶解→离子交换除贱金属→氯化铵沉淀分离铂→配合法提纯钯→铜粉置换铑。试料中贵金属品位分别为：Pt0.185%、Pd0.447%（二元废催化剂）；Pt0.184、Pd1.23、Rh0.083（三元废催化剂）。回收率为：铂大于 96%、钯大于 97%、铑大于 90%，铂、钯、铑产品纯度均不小于 99.95%。

Cyanex921 - 甲苯有机相从浸出液中回收铂族金属，Pd^{2+} 萃取率在 c(HCl) 4.5 ~ 7.0 mol/L 时最高；Rh^{3+}、Pt^{4+} 萃取不完全，并随酸度增加而下降；加入 $SnCl_2$ 后则变为：Pt^{4+}、Rh^{3+} 在 c(HCl) < 5 mol/L 时可萃取完全，Pd^{2+} 不萃取。由图 54-24 看出，萃取 Rh^{3+}、Pt^{4+} 的最佳 $SnCl_2$ 浓度分别为 25 mmol/L、10 mmol/L。表 54-2 数据说明，Pt、Pd、Rh 萃取率皆随萃取剂浓度增加而提高。

表 54-2 萃取剂浓度对铂族金属萃取率的影响

萃取剂浓度/mmol·L^{-1}	萃取率/%		
	Rh^{3+}	Pt^{4+}	Pd^{2+}
100	99.60	99.90	99.40
75	99.60	99.90	99.40
50	71.80	99.90	99.40
25	61.46	99.90	99.40
10	31.54	99.90	99.40
7.5	0.60	92.61	99.40
5	0.0	86.15	94.26
2.5	0.0	68.40	86.14
1	0.0	41.65	73.20

试验还确定：定量萃取 Pd^{2+} 5 min 足够，Rh^{3+}、Pt^{4+} 1 min 内平衡；4.0 ~ 6.0 mol/L HNO_3 可定量反萃 Pt^{4+}、Rh^{3+}（反萃率：常温时，95%；60℃时，大于 98%），Pd^{2+} 用 1∶1 的 HCl - $HClO_4$ 反萃。用 Cyanex921 - 甲苯从合成液（与废汽车排气净化催化剂浸出液组成大体相同）萃取和反萃铂族金属的工艺，具有简单、快速的特点，回收率均在 98% 左右。

B 等离子体熔炼—铁捕集

Texagulf Minerals 和 Metals Inc. 等在 20 世纪 80 年代中期，尝试用等离子电弧炉熔炼法从废汽车净化催化剂和石化工业废催化剂中回收铂族金属。1993 年，在美国提取冶金会议上介绍了它在贵金属回收中的应用。美国 Mascat Inc. 等采用等离子体冶金法处理了大批铂族金属二次资源。以堇青石为载体的汽车废催化剂，只需配入适量石灰和用于捕集的铁或镍后，通过粉末喷射—等离子体熔炼—快速凝固过程，在铁板上收集磁性部分，即为铂族金属富集物，结果见表 54-3。

表 54-3　等离子电弧炉熔炼法从废汽车净化催化剂中回收铂族金属

项　目	组成/%			配料(比 例)				总回收率/%		
类　型	Pt	Pd	Rh	催化剂	石灰	铁	碳	Pt	Pd	Rh
蜂窝状	0.122	0.017	0.014	100	10	1	1	约 100	98.1	86.6
球　状	0.0364	0.0145		100	100	1	0	96.7	95.2	

所得富集物(铁或镍合金,俗称“金属扣”)含铂族金属总量分别为 6.99%(蜂窝状)和 3.85%(球状)。等离子电弧炉熔炼法从废汽车催化剂中回收铂族金属的原则流程见图 54-25。

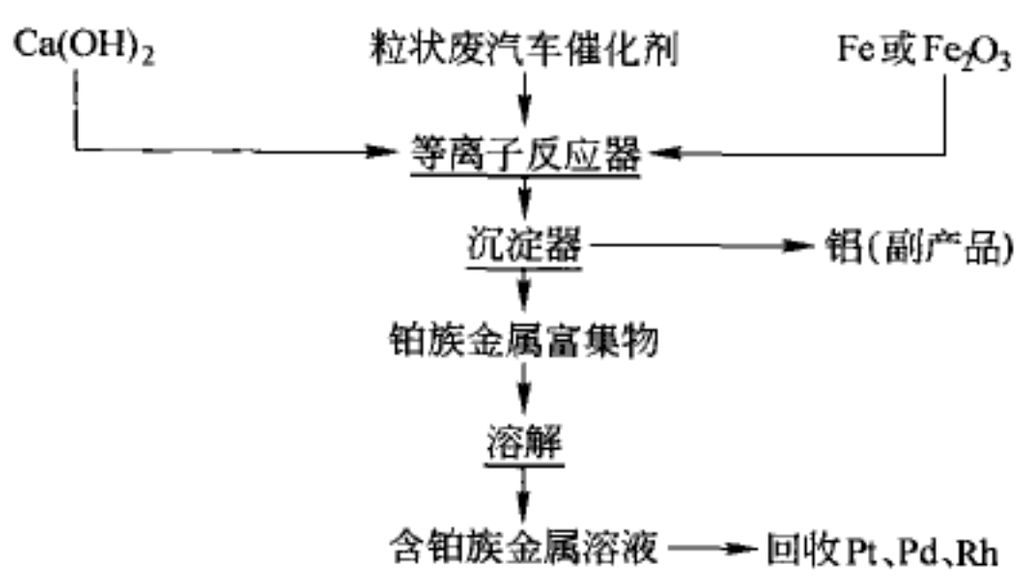


图 54-25　等离子电弧炉熔炼法从废汽车催化剂中回收铂族金属的原则流程

熔炼结束、金属熔体与熔渣澄清分离后,将铁合金熔体雾化成粉,然后鼓氧、硫酸浸出铁,得到铂族金属精矿,金属回收率为:Pt80% ~90%、Pd80% ~90%、Rh65% ~75%。捕集料中,贵金属品位提高至 5% ~7%。此方法生产效率高,无废水、废气污染,发展潜力大,但 1600℃高温下,生成主要以 Fe 或(Fe、Ni)为基体的含铂族金属固溶体,很难被溶解。

1995 年,昆明贵金属研究所开发了处理难溶捕集料的新工艺。富集物料成分为:Pt5.12%、Pd0.95%、Rh0.71%、Si8.93%、Cu0.85%、Ni9.66%、Fe55.41% 及少量 Sn、Mn、Pb、Sb 等,从原料到铂族金属富集溶液(Pt、Pd、Rh 合计共占溶液中金属离子的 90% 以上),回收率为:Pt 大于 99.6%、Pd 大于 99.7%、Rh 大于 98.1%。处理 90 kg 批量的验证试验,产出三元混合金属产品,回收率达 98%,排放的废液中 Pt 质量浓度之和小于 0.x mg/L。

由于等离子熔炼法还存在设备特殊、等离子枪使用寿命短、高温引起的耐火材料磨损严重等问题,尚需进一步解决,因此它的广泛应用还有待时日。

C　铜捕集回收

废汽车催化剂在铜冶炼厂熔炼炉中用铜捕集,金属回收率为:Pt88% ~94%、Pd88% ~94%、Rh83% ~88%。亦可配入铜精矿、镍精矿熔炼,从电解阳极泥中回收,金属回收率为:Pt93% ~97%、Pd92% ~96%、Rh90% ~95%。由于冶炼厂规模较大、流程长,经济效益难于准确评价,尚未大量用于生产。

日本专利将品位为 Pt1.0‰、Pd0.4‰、Rh0.1‰的废汽车催化剂(蜂窝状堇青石 80%、$\gamma-Al_2O_3$15%、其他氧化物 5%)与一定量的熔剂(石英砂、碳酸钾、氧化铁)、还原剂(焦炭粉)和氧化铜粉混合,电炉内 1350℃熔炼 4 h,倾出上层玻璃状氧化物;下层金属铜移入加热的氧化炉(如用“顶吹转炉”)富氧(40% 氧)吹炼,多次(约需 20 h)氧化、除去氧化铜层,直至金属铜中贵金属为:Pt33%、Pd12%、Rh3.2%;空气或水碎化,硫酸溶液中通空气溶解铜,获得含少量铜的铂族金属富集物,送精炼工段;吹炼产生的氧化铜渣中贵金属为:Pt 小于

1 g/t、Pd 小于 0.2 g/t、Rh 小于 0.1 g/t，返回熔炼作氧化铜添加剂使用。

D 高温氰化法回收

美国矿物局将失效汽车催化剂（堇青石载体）细磨，高压釜中 160℃、5% NaCN 溶液（液固比为 5）加压浸出 1 h，浸出率（%）可达 Pt85、Pd88、Rh80。小球型废催化剂可回收 90% 以上的铂族金属。美国专利将废催化剂粉碎到 1.397 mm（12 目），用 1% NaCN 溶液、160℃ 高压浸出 4 h，浸出率可达到 Pt94%、Pd97%、Rh98%。固液分离后，氰化浸出液在高压釜中 250℃ 加热分解 1 h，浸出液中的氰化物转化为无毒的碳酸盐，残余氰化物质量浓度小于 0.2 mg/L，可排放。99.8% 的铂、钯、铑还原为金属状态，获得品位大于 70% 的富集物。

废汽车催化剂在加压氰化前，进行预处理并调整氰化浸出条件，可使浸出率提高到 Pt98%、Pd99%、Rh93%，已准备进行 50 L 高压釜扩大试验及 1 m^3 高压釜半工业试验。

加压氰化法直接从废汽车催化剂中选择性优先浸出铂族金属，具有铂族金属回收率高、浸出液后续处理较方便，且对环境危害较小，设备腐蚀不严重等优点；虽要使用剧毒试剂（氰化物），但因已有成功的防护技术和方法，将成为一种有应用前景的工艺。

E 氯化干馏法

废催化剂破碎至颗粒直径 50 ~ 52 mm，按比例配入 NaCl，先煅烧除去夹碳和积碳，通 CO 还原铂族金属，氯化炉中 600 ~ 700℃ 氯化，然后将水蒸气和热水通入反应器，使铂族金属氯盐溶解，并以 TeO_2 和 SO_2 沉淀得到铂族金属精矿；金属回收率（%）：Pt85 ~ 90、Pd85 ~ 90、Rh85 ~ 90。因设备高温腐蚀严重，尚未见工业应用报道。

废汽车催化剂（多孔碳化硅载体）加入 KCl 后，可在流态化、固定或移动床中，于 600 ~ 1000℃ 用氯气进行氯化，碳化硅转化为 $SiCl_4$，金属转化为氯化物而高效地回收贵金属。

F 金属载体催化剂的回收

已出现镍钢、不锈钢、Cr - Cu - Ni - Al 钢及高强度钢等制作的金属载体汽车排气净化器。日本专利用含氢氧化钠、硫代硫酸钠和联氨的溶液浸出氧化铝活性层，再进一步回收铂族金属。还可利用金属载体冷却到金属脆化温度以下易于粉碎的特性，将不锈钢载体在液态氮中浸渍 1 min，经粉碎（如锤碎）和筛分后，用水洗或磁选将催化剂与金属载体分离（日本专利）；粉碎粒度与分离效率相关密切，如果粒度从 40 mm 减小至 0.5 mm 时，贵金属分离率可从 75% 提高到 95% 以上。

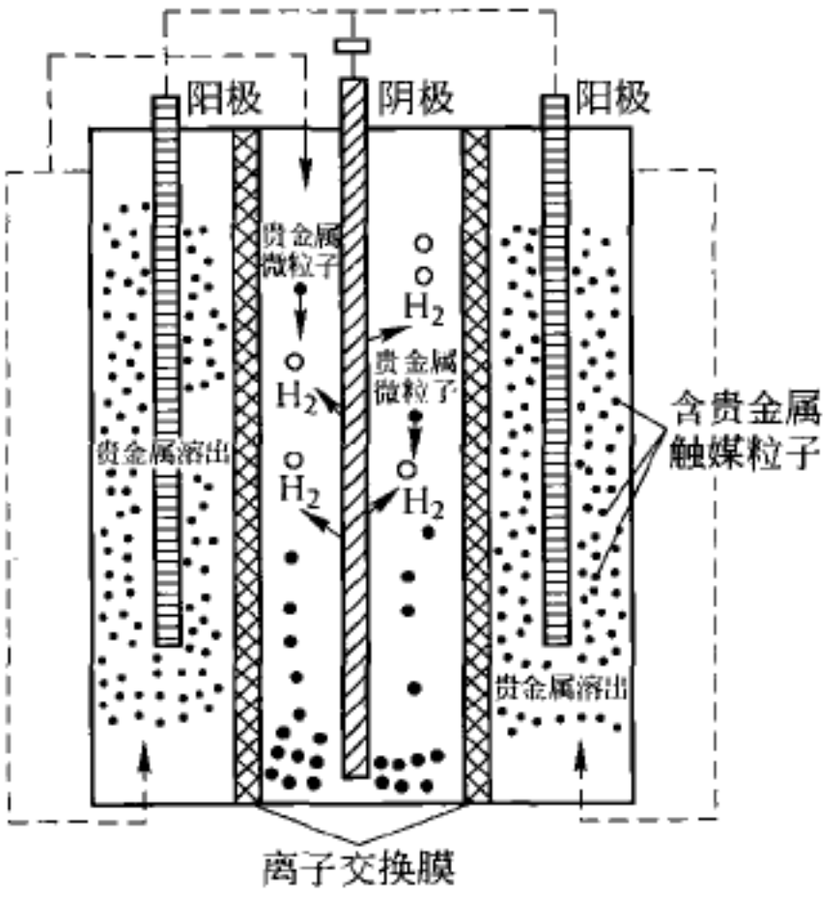


图 54-26 溶出电解法回收贵金属的装置原理

G 溶出电解法

电化学溶解法已发展成为在同一电解槽中实施贵金属溶出和还原回收的综合技术，成为一种较有应用前景的新方法。其设备呈圆筒形，内筒是阴极，外筒是阳极，阴、阳极用离子交换膜隔开，构成各自独立的电解室。在流动床电解槽中，将含有贵金属的催化剂导入阳极，通过调整溶液酸度，在阳极产生氯气，溶出贵金属；同时，将含贵金属的溶出液送入阴极，利用在阴极产生的氢气，使之还原为金属粉末。其装置的原理见图 54-26。

美国专利提出一种在电解槽阳极室中处理汽车

废催化剂的方法。阴、阳极室由一隔膜隔开，所得的贵金属溶液转入含有悬浮状态阴极颗粒的第二个槽中，金属直接沉积在阴极颗粒上得到回收，载体可返回再用于新催化剂。此方法还可用于燃料电池的再生。

废汽车催化剂回收的重要性已日显突出，现在全世界已大量积存并仍在继续生产大批新催化剂，其中积压着数量巨大的铂、钯、铑亟待用经济、有效的工艺加以回收。当前，虽已进行了大量的研究工作，但由于其品位较低，长期在高温及复杂条件下使用，使得有效回收比较困难。现在已用于工业生产的回收工艺并不理想，有待进一步完善和提高技术、经济指标，再加上汽车催化剂使用分散、废料大量收集尚有一定困难，目前的回收数量和所占比例都还与应有的要求存在较大距离。因此，废汽车催化剂回收工艺的研究，在相当长的一段时期内将继续成为热点，当有更经济、有效的新工艺流程问世时，这座铂族金属的二次资源宝库必将在铂族金属的供应中占据更加重要的地位。

54.3.5　钯(负载钯)催化剂

钯催化剂对加氢、氧化、脱氢、分解反应等显示出良好活性，主要用于石油化工等工业中的催化加氢和氧化等反应过程。长期以来用量仅次于铂，20 世纪末，由于在汽车排气净化催化剂中用量猛增，至 1996 年催化剂用钯总量超过铂，跃居首位。负载型钯催化剂用的载体材料，除汽车排气净化催化剂主要用堇青石外，常用 Al_2O_3、SiO_2、活性炭，也有用金属及合金材料。汽车排气净化催化剂中的钯通常和铂一并回收，不再赘述。

54.3.5.1　废钯/金属载体催化剂

少数钯催化剂以金属为载体，其回收方法主要是剥离和浸出。

(1) 废 НИИОГАЗ－3Д 催化剂。用 ϕ0.8 ~ 1 mm 镍铬合金丝制成的灰色螺旋圈作载体，表层镀铝(不大于 3.5%)、铍、磷氧化物，铂(不大于 0.007%)、钯(不大于 0.2%)混合物。研究采用 HCl、H_2SO_4、NaOH、Na_2CO_3、NaCl、$(NH_4)_2SO_4$ 等多种溶液剥离镀层的条件为：(1)HCl 剥离。80℃、液固比为 5、c(HCl) ≥0.5 mol/L，镀层以粉末态(催化剂质量的 1%)从基体上完全剥离。随 HCl 浓度增加(约 3 mol/L)，基体溶解量达 1.7% ~4.5%，镀层完全剥离时间可减至 1 min。浸出液可多次循环使用，HCl 最佳浓度选择为 1 mol/L。(2)H_2SO_4 剥离。H_2SO_4 浓度 1 ~ 2 mol/L，2 ~ 5 min 全部剥离贵金属，基体溶解不大于 0.5% ~0.6%，剥离渣率 1.4%，剥离液可循环使用。剥离后基体中 Pd 质量分数不大于 0.01%。剥离产物为黑色细粉，大致成分为：Pd7%、Ni3% ~4%、Sb1% ~2%、Pt0.1%、Cu0.2%、Fe0.2%、Cr0.1%、Zr0.1%，可送去精炼，基体可再用于生产催化剂。(3)其他溶剂。除100 g/L NaOH 需在溶液加热到沸点的条件下才能完全剥离外(渣率 1% ~5%，基体溶解不大于 0.2% ~0.3%)，其他溶剂皆不能达到完全剥离的要求。其中，较便宜且低毒的试剂为 H_2SO_4，可推荐用于工业。

(2) 废 Kavag 催化剂。以镍、铁、铬、铝等合金制成的带状体，并以一定方式组装为载体，表层有密实的铂、钯(约 0.5%)镀膜。主要条件为：(1)物料在 1 mol/L H_2SO_4 中静置 30 min 后，1000℃焙烧 30 min；100℃、液固比为 20、2 mol/L H_2SO_4 搅拌浸出 15 min，催化剂中钯的最低残留量为 0.012%，基体的溶解率 9% ~10%；(2)900℃焙烧 1 h，室温 H_2SO_4 调节 pH，$FeCl_3$ 溶液(Fe^{3+} 约为 60 g/L)处理，Pd 回收率 90.97%(残留量 0.028%)，基体溶解 10%。剥离渣中 Pd4.75%、Pt0.6%。

（3）废 ПНСП－0.5 催化剂。直角形褐色片状多孔不锈钢基体，镀 Pd 量为基体量的 0.5%。用 HCl、H_2SO_4、NaOH 等溶液并添加 H_2O_2、$FeCl_3$、过硫酸钠等氧化剂浸出，在工艺和经济上都不宜采用。研究出用混合酸选择性浸出 Pd 的方法，回收率可达 95%。

（4）废 ПТП－0.5 催化剂。多孔钛（Ti99.7%）基体，表面用化学或电化学法镀敷约 0.5% Pd，6 mol/L HCl，按 $V(HCl):V(H_2O_2)=50$ 加入 30% H_2O_2，90～95℃ 浸出不大于 30 min，Pd 回收率近 100%。

54.3.5.2 废 Pd/Al_2O_3 催化剂

选择性溶解钯的回收工艺多采用废 Pd/Al_2O_3 催化剂。

A HCl 选择性浸出回收 Pd

石油加氢裂化用 Pd/Al_2O_3 废催化剂（Pd0.2%～0.35%），破碎后用 HCl 选择性溶解回收钯，工艺见图 54-27。主要条件为：(1)浸出：酸度 6 mol/L、80～90℃、1 h。(2)Fe 置换：酸度 1.5～2.0 mol/L、60～80℃。(3)粗钯用 HCl－氯酸钠浸出，氯钯酸铵沉淀；氨水溶解生成 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 进一步提纯，产出 99.97% 海绵钯。产能 50 t/a 的生产车间，已处理废料 15 t，Pd 回收率不小于 96.5%，纯度大于 99.95%。载体 Al_2O_3 可出售。

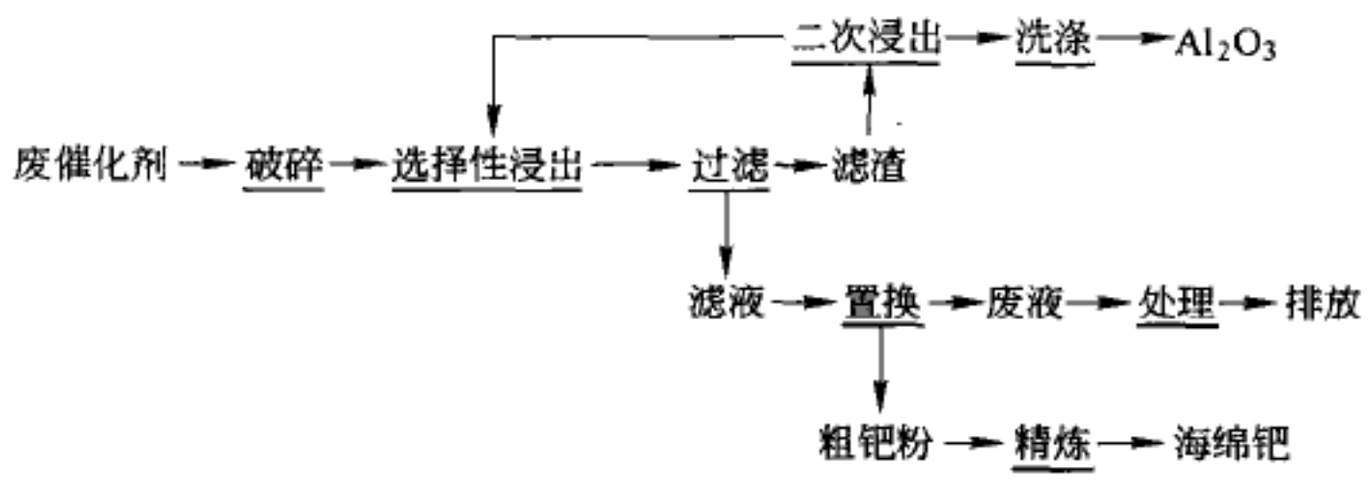


图 54-27 废 Pd/Al_2O_3 催化剂选择性浸出回收钯工艺流程

B 常温氯化法选择性浸出

废拜尔－2 型催化剂，活性组分钯、金（Pd0.516%、Au0.215%），载体主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3，采用室温下 HCl－Cl_2 流态化强化浸出的工艺，直收率：Pd98.9%、Au96.75%，相应纯度：Pd99.9%、Au99.99%。浸出残渣中 Pd0.008%～0.009%、Au0.001%～0.006%，排放液中 Pd、Au 均为 0.*x* mg/L，pH 值为 2～3。工艺流程见图 54-28。

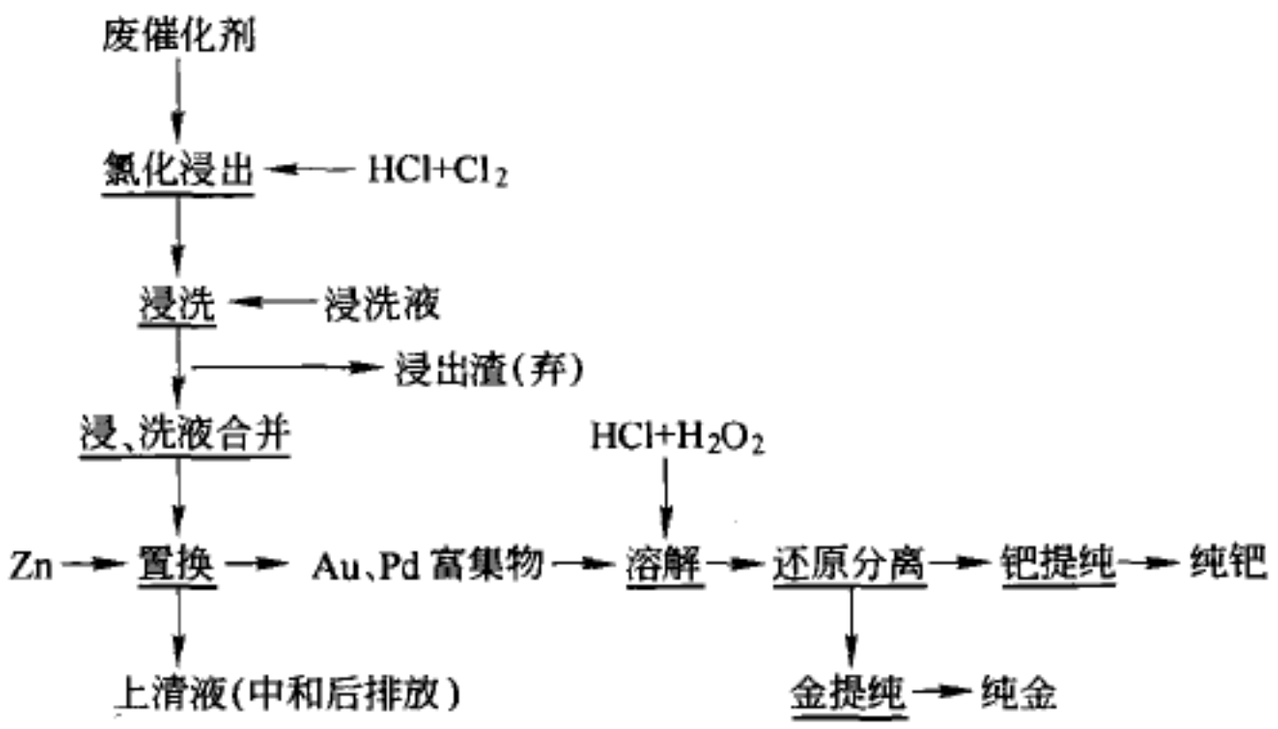


图 54-28 常温氯化法回收 Pd、Au 工艺流程

C　溶解—富集法

低钯(小于0.1%)废催化剂,浸出液钯质量浓度很低(小于1 g/L),且含有大量的铝、铁等离子,富集技术的选择成为工艺流程的关键。例如:(1)DH－2型催化剂(载体γ－Al_2O_3、ϕ1.5～2 mm),Pd约0.1%、Pt约0.02%,采用氧化焙烧—盐酸、双氧水浸出—锌置换—铂钯分离工艺。主要条件为:850～950℃、焙烧2～3 h,PdO用甲酸钠还原为金属,9～12 mol/L HCl浸出,液固比为5、$V(HCl):V(H_2O_2)=3\sim6$、大于80℃、1.5～2.0 h,浸出率大于99%(浸出液中Pt、Pd质量浓度0.x～x g/L),锌板置换。置换富集物溶解、乙基黄药沉淀钯,王水溶解、氨配合法提纯;滤液水合肼还原铂、王水溶解—氯化铵沉淀铂—水合肼还原法精制;产品纯度大于99.95%,回收率Pt大于90%、Pd大于93%。(2)C_2(Pd0.03%～0.035%)、C_3(Pd0.03%)选择加氢催化剂,载体Al_2O_3。经预处理,酸溶解(如用盐酸加漂白粉)—活性炭吸附。饱和载钯活性炭焚烧、化学精制得到纯钯粉(99.99%),钯回收率95%。(3)含钯浸出液富集方法的多方案考察说明,活性炭、树脂吸附,锌片置换,硫化钠沉淀等都能使钯获得高回收率,可综合考虑后选定。

D　渗滤浸出及浸泡法

低Pd(如Pd0.0402%,载体为ϕ3 mm Al_2O_3小球)废催化剂可采用成本较低的渗滤浸出法,浸出率大于90%,直收率87.95%。盐酸渗滤浸出用0.3 m^3搪瓷槽,每批废催化剂200 kg、HCl80～100 L(或加少量氧化剂),反应后温度可达40～50℃,待pH值为1.5左右,换新酸再浸一次;采用黄药沉淀钯—王水溶解—赶硝—2% HCl溶解(溶液中Pd质量浓度为30～50 g/L)工艺处理后,氨配合法精制。

以$NaClO_3$为氧化剂的盐酸体系静态浸泡回收钯,废催化剂中Pd0.022%(载体Al_2O_3小球),HCl4.2 mol/L、$NaClO_3$0.05 mol/L,液固比为1,室温浸出4 h,Pd浸出率95%;浸出液与第一次洗液合并(Pd约为0.15 g/L),80℃铝屑置换,钯回收率大于98.5%。处理4 t物料,Pd回收率大于93%。

E　载体溶解法

废乙烯加氢用催化剂,载体为圆柱体(ϕ3 mm×5 mm)γ－Al_2O_3,表面附有黑色有机碳,100℃恒温烘干4 h、失质量为8.8%,Pd0.031%、有机碳3%。采用工艺为:废催化剂→载体溶解→盐酸浸Pd→树脂吸附→解吸→还原→海绵钯产品。硫酸溶解载体时,温度、酸度的影响见图54-29。不溶渣煅烧除碳,用HCl＋$NaClO_3$浸出2.5 h;R410树脂(国产新型大孔交联哌啶树脂)吸附Pd,吸附率大于99%,解吸率大于99.9%;解吸液用水合肼还原、烘干,成品钯(99.97%)回收率大于97%。

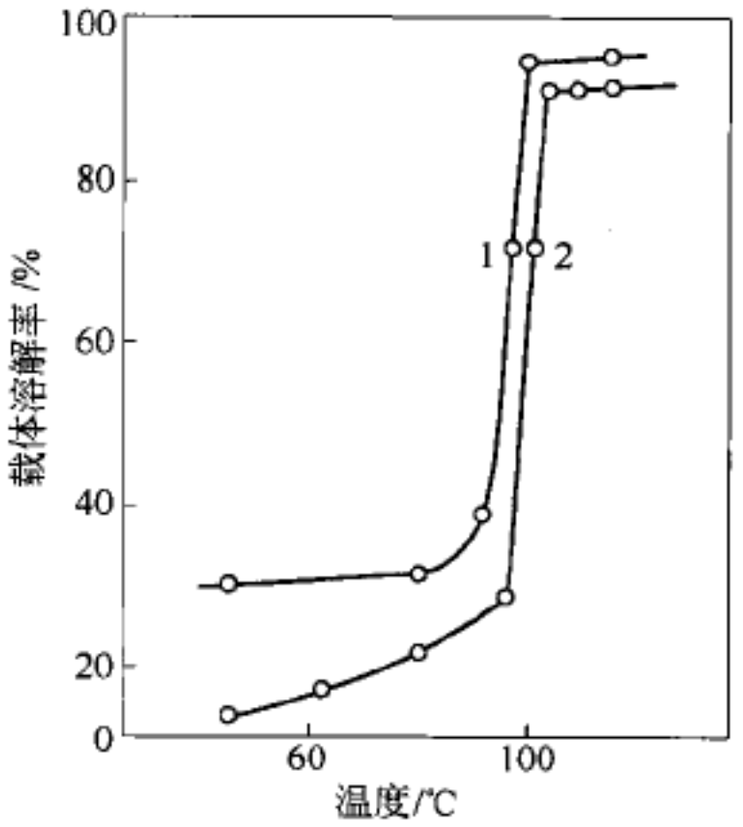


图54-29　温度对载体溶解率的影响
1—$H_2SO_4$45%;2—$H_2SO_4$35%

F　加氧化剂酸浸钯

Pd0.40%的工业废催化剂,600℃焙烧2 h、1000℃恒温1 h,通N_2降至室温;用溶液(HCl2.8 mol/L、$H_2O_2$1.2 mol/L、NaCl2.5 mol/L)60℃搅拌浸出2 h,Pd浸出率96%。Pd0.12%～0.30%的废催化剂(Al_2O_3载体),用焙烧(650℃、3 h)—王水溶解、浓缩赶硝—氨配合法精制—水合肼还原工艺处理,得到纯度不小于99.95%的纯钯粉,回收率为98.21%～99.26%。

54.3.5.3 钯 - 氢氧化钠废催化剂

钯 - 氢氧化钠催化剂一般 Pd1% ~3%,以金属微粒均匀分布在氢氧化钠载体中。热水溶解氢氧化钠后氧化焙烧(450℃左右)除去有机物和碳黑;HCl + $NaClO_3$,60 ~70℃,搅拌浸出 3 h;浸出液氯化铵沉钯、水合肼还原。采用二次浸出、二次焙烧(二次焙烧 350℃左右)工艺处理 Pd1.25% 的物料,钯回收率为 95%、纯度为 99%。

54.3.5.4 废铜钯催化剂

铜钯催化剂(%):Pd0.1 ~0.2、Cu40 ~50,盘磨至 0.147 mm(100 目),用盐酸溶铜、王水溶钯的工艺处理。浸出条件为:3 mol/L HCl、液固比为 2.8、室温 1 h、药剂 A 用量 0.6 g/100 g(物料),Cu 浸出率 99%,溶液中 Pd 质量浓度 0.002 g/L;浸出渣洗涤后 Pd 约为 1.3%、回收率为 99%,经氧化焙烧(500℃)除去有机物和碳,焙砂用稀王水浸出(液固比为 3、70℃、搅拌浸出 2 h),Zn 粉置换(母液中 Pd 质量浓度小于 0.2 mg/L);氨配合法精制两次、水合肼还原,产品纯度近 99.99%。已处理 2 t 物料,Pd 回收率大于 98%、Cu 回收率 92%。

54.3.5.5 Pd/C 废催化剂

失效的 Pd/C 催化剂多为石油化工中的催化加氢型催化剂,通常焚烧除碳后,用盐酸加氧化剂溶解。例如:粒度 5 ~8 mm、Pd0.35% 的废催化剂,焚烧炉中 900 ~1000℃ 鼓风焚烧;烧灰、悬浮在水溶液中,温度约 100℃ 加水合肼还原 30 min;王水溶解粗钯粉,赶硝转氯化物溶液(Pd 约为 100 g/L),氨配合法精制—水合肼还原得到纯钯产品(99.9%),回收率大于 95%。

Pd0.33%(载体为椰壳活性炭)的钯催化剂(生产对苯二甲酸时加氢反应)分别用 HCl、HNO_3、王水加热浸出,浸出率相应仅为(%):25.6,38.8,16.5。扩大试验及专利在焙烧炉内氧化焙烧(碳自燃,维持 500 ~700℃ 和还原气氛),灰渣率约 1%;用 20% 硫酸(液固比为 6)、温度约 100℃ 浸煮 3 h 除杂(为防止 Pd 溶解,加入 350 mL(甲酸)/kg(灰));滤渣用含有氯酸钠的盐酸溶液(m(灰):m(HCl):m(氯酸钠):m(NaCl):m(水) =1:2:0.2:0.2:3),约 80℃ 浸出 4 h;滤渣中 Pd 质量分数小于 0.2%,残留率小于 1%,返回焙烧;滤液中 Pd 质量浓度为 7 ~8 g/L,用氯配合法提纯一次,Pd 纯度不小于 99.95%、直收率大于 98%。有关专利增加 732 型阳离子交换树脂除杂工序,Pd 纯度 99.95%,回收率大于 99%。

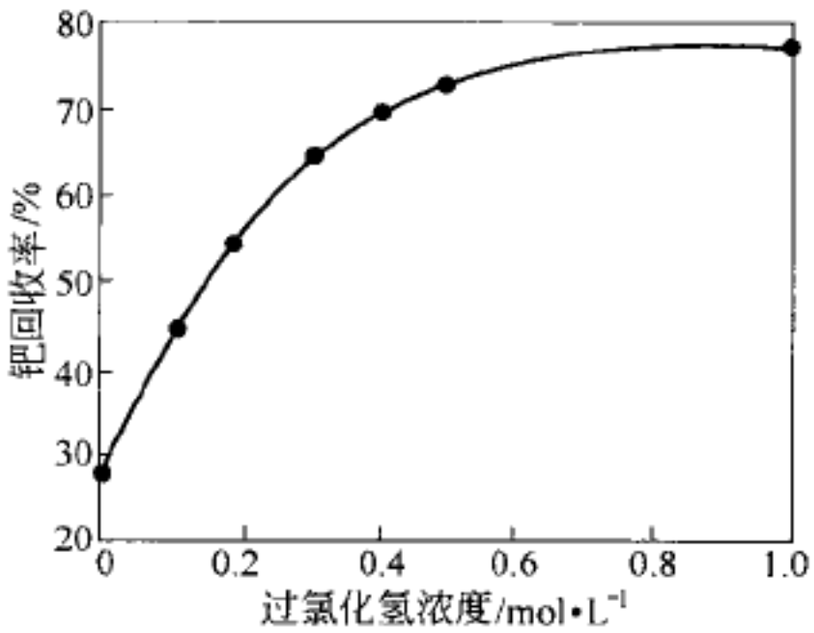


图 54-30 H_2O_2 浓度对钯回收率的影响

(c_{HCl} = 6 mol/L)

焚烧活性炭时,如控制不当,Pd 很容易氧化为难溶于王水的 PdO,一般需要在溶解前还原。还原剂可用甲醛,且酸性甲醛溶液比碱性甲醛溶液更合理、可靠;还原后用 H_2O_2 - HCl 溶解。其主要影响因素(液固比为 10、90℃、0.5 h):H_2O_2 浓度、酸度(恒定 Cl^- 总浓度)及 Cl^- 浓度(用 NaCl 调节)、温度对 Pd 浸出率的影响见图 54-30 ~图 54-32。浸出液中 Pd 质量浓度约为 2.455 g/L(液固比为 10),浸出率大于 95%。灰化好、灰渣少,钯浸出率高。

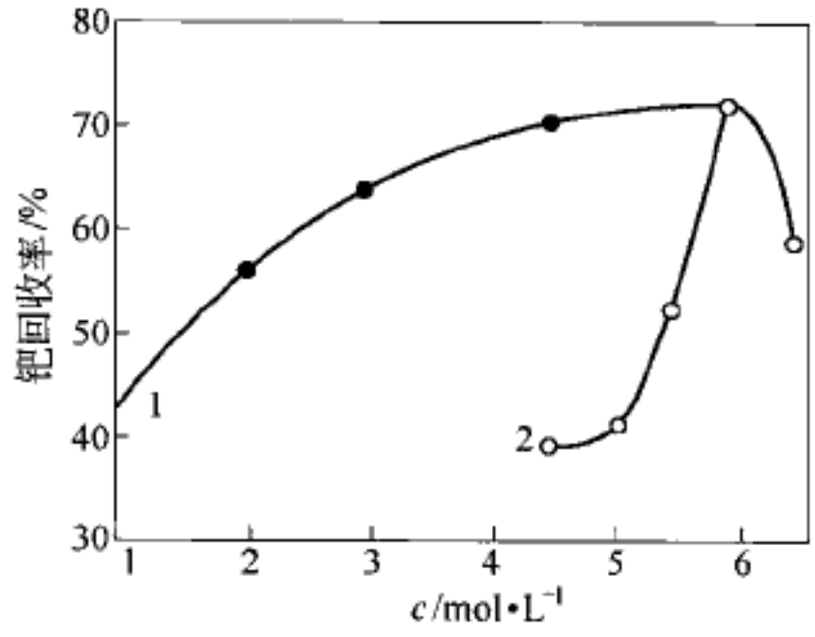


图 54-31　H^+ 和 Cl^- 浓度对钯浸出率的影响

($c_{H_2O_2}$ = 0.5 mol/L)

1—c_{H^+} (c_{Cl^-} = 6 mol/L);2—c_{Cl^-} (c_{H^+} = 4.5 mol/L)

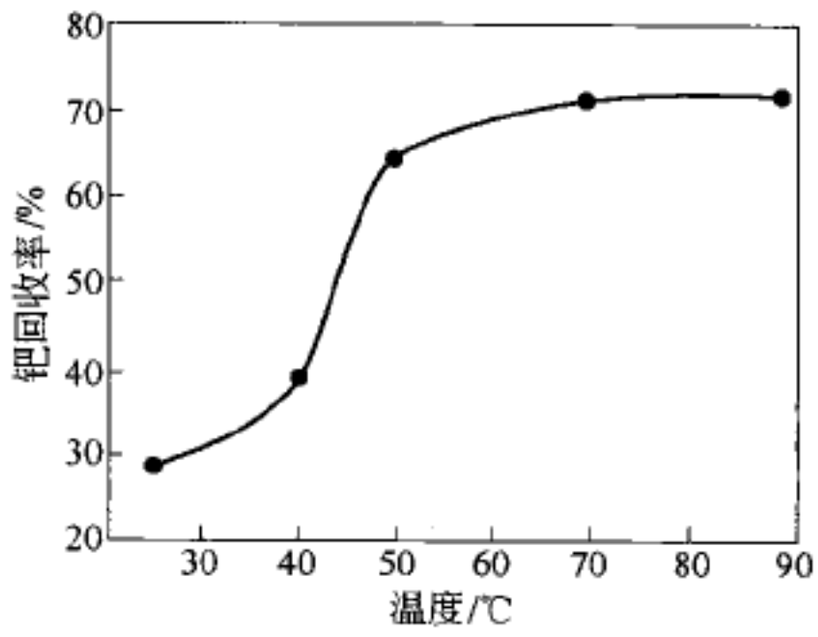


图 54-32　温度对钯浸出率的影响

(c_{HCl} = 5 mol/L;$c_{H_2O_2}$ = 0.5 mol/L;液∶固为 10)

处理 Pd0.30% ~0.60% 的椰壳活性炭废催化剂:干燥(100 ~110℃)2 ~3 h,550℃(不大于 590℃)焙烧 1.5 ~2 h(防止生成 PdO);焙砂用 H_2O_2 + HCl(液固比为 4),70 ~80℃、搅拌浸出 1 h,Pd 浸出率 95% ~98%;氨配合法提纯、水合肼还原;产品中 Pd 纯度不小于 99.98%,回收率大于 98%。

Pd1.2% 的 Pd/C 废催化剂,与纸浆、有机黏结剂按一定比例混合,制成直径 3 ~5 cm 的颗粒焙烧。与原来的细粉状相比,由于透气性增加,提高了焙烧速度(由 16 h 缩短为 6 h),且颗粒自行燃烧,过程易于控制,Pd 损失减少(由 2% 降为 0.5%),浸出活性提高。焙烧后 Pd 富集近 20 倍,浓盐酸加热浸出(后期加少量氯酸钠),Pd 浸出率大于 99%,再用氨配合法精炼提纯,水合肼还原,得到纯度不小于 99.95% 的钯粉。

回收工艺废炭中金、铂、钯,也可采用制粒焚烧工艺。废料与黏结剂混合制成 ϕ50 ~80 mm 球,风干后入炉焙烧;严格控制进风量和入、出料速度,使灰渣呈疏松、多孔状,灰渣产率 6.67%;工业盐酸脱盐和可溶性硅酸,稀盐酸、氯酸钠浸出 Au、Pt、Pd;$FeCl_2$ 分金,锌粉置换 Pt、Pd,常规方法提纯。

含金废炭(Au 50 ~200 g/t)采用振磨、球磨预处理后,完全分解温度由大于 750℃分别降至 450℃、700℃;金浸出率由大于 60% 分别提高到 99.5%、82%。其原因就在于分解温度较低,物料未被烧结。

54.3.5.6　废拜尔 - Ⅰ型催化剂

废拜尔 - Ⅰ型催化剂(用于乙烯氧化制醋酸乙烯),Au0.2%、Pd0.5%,以金属胶体高度分散在 SiO_2(无定型)表面,可用盐酸加氧化剂浸出,1 mol/L HCl、液固比为 3、100℃、$m(NaClO_3)∶m(料)$ = 0.08∶1,浸出 4 次;滤液用锌粉置换得到金、钯粉,6 mol/L HCl 加入 $NaClO_3$(164.05 kg 废催化剂用 2 kg)、液固比为 3、80℃溶解;用草酸在 pH = 1、温度约 80℃下,还原得到纯度近 99.9% 的金粉,回收率 97.02%;滤液用氨配合法精制—水合肼还原,得到 99.9% 钯粉,回收率 97.25%。工业规模处理 16.397 t 物料,金、钯纯度 99.9%,回收率为:Au97.6%、Pd95.5%。

54.3.6　含其他贵金属催化剂

铑主要用作催化剂,用量最大的是与铂、钯一并作汽车催化剂,其回收方法已在

"54.3.4.2"中介绍;另一重要用途是作均相催化剂,将在"54.3.7"中介绍。

废钌催化剂(以 Al_2O_3 为载体)中含有机物时,先通空气加热至350~400℃灼烧除去。主要工序为:(1)用过量的NaOH溶液浸煮,并通入氯气,使溶液呈酸性后,停止通氯气,改通空气,溶液煮沸约10~15 min;转入蒸馏器中接好冷凝器,酸性次氯酸盐蒸馏,浓HCl吸收 RuO_4 生成 $RuCl_4$;含 $RuCl_4$ 溶液蒸发至近干,获得 $RuCl_3 \cdot nH_2O$,平均回收率87.7%。(2)按化学计量加入硝酸钾(理论量4~5倍),使钌转化为钌酸钾;加热到550℃熔融,再加入少量KOH并搅拌,全部混匀熔融(580℃);坩埚冷却到小于100℃,全部浸没于温水(50~80℃)中,小于10℃(通常需加一些碎冰)还原,调整溶液体积使Ru约为1 g/L;转入玻璃蒸馏瓶中,用空气和氯气搅拌,蒸馏瓶与冷凝器(通26~27℃冷水)接通,用浓HCl吸收 RuO_4;溶液加热至沸(约101~102℃)、蒸馏约需15 h。不同样品,回收情况见表54-4(平均回收率为92.4%)。

表54-4 各样品回收率

样品成分	回收率/%
4.4% Ru,余 Al_2O_3	85~91
2.6% Ru,余 TiO_2	91
4.1% Ru,余 Al_2O_3	91~94
5.9% Ru,余 Al_2O_3	88.4~100

含钌、铈的废固态催化剂可转变为适用于再制备催化剂的水溶液。主要工序为:

(1)浓盐酸或氢溴酸溶液酸浸(如8 mol/L HCl,液固比约6,煮沸浸出12 h),冷却至小于60℃过滤;

(2)浸出液加入浓硝酸(体积分数68%)转为硝酸盐,用旋转蒸发器在95~100℃、绝对压力3~50 kPa,使混合物蒸发为黏性红色液体,除去所有的HCl(或HBr),约需45 min;然后,加蒸馏水、过滤,搅拌下加入 KNO_3 溶液,即可用于制备新催化剂。实施催化剂样品:$Ru0.525\times10^{-6}$、$Ce77.2\times10^{-6}$、$K140\times10^{-6}$;所得新催化剂:$Ru0.503\times10^{-6}$、$Ce78.8\times10^{-6}$、$K20\times10^{-6}$;回收率为:铈>99.9%、钌93.8%。新催化剂活性略高于原催化剂。

54.3.7 均相催化剂

54.3.7.1 概述

均相催化剂的工业应用比多相催化剂晚。1959年,$PdCl_2-CuCl_2$ 用于乙烯氧化制备乙醛,以后在石油化工中得到广泛应用,还应用于丙烯氧化制备丙酮、丁烯氧化制备甲乙酮、乙烯和醋酸氧化制备醋酸乙烯、乙烯转化为丙烯、乙烯加氯制备氯乙烯等。除氯化钯外,醋酸钯、硝酸钯、有机钯配合物都可作均相催化剂。20世纪60年代末,又出现了用于甲醇低压羰基合成的铑配合物均相催化剂。从此,铑配合物作为均相催化剂,用于石油化工和一碳化学,成为铑的一个重要用途,并进一步促进了均相配合催化工艺的发展。作为均相催化剂的铑基配合物主要是羰基铑和三苯基膦、三苯氧基膦或三丁基膦形成的复合配合物。它大量应用于丙烯羰化法制备丁、辛醇,以及甲醇羰化法制备醋酸等工业生产。氯化铑及其他一些铑化合物亦可作均相催化剂使用。

钌化合物可作为均相催化剂。例如:$[RuCl_2(PPh_3)_4]$ 用作烯烃加氢反应的催化剂;$RuCl_3$ 用作烯烃聚合反应催化剂;$[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ 则是加氢甲酰化催化剂。

铱也可用作均相催化剂,如铱羰基化催化剂。

锇应用很少，但其配合物 $OsHCl(CO)(PPh_3)_3$ 可用作烯烃和炔烃加氢还原的催化剂。

均相配合催化具有高活性、高选择性等优点，其工业应用正在发展之中。为克服反应物和催化剂难分离的问题，已开展均相配合催化剂固体化的研究工作。

均相配合催化剂中贵金属的再生回收研究工作开展较晚，主要由于催化剂与反应物处于同相，较难分离，再加上此类催化剂多用于石油化工和与一碳化学相关的反应，微量的贵金属催化剂都存在于大量的有机物质中，与传统的贵金属冶金工艺相距较远。20 世纪后期，欧美等工业化国家公布了大量的回收专利；80 年代以来，随着这些催化工艺引入中国，不少外国公司对相关的回收技术也申请了中国专利。

54.3.7.2　早期回收方法

均相催化剂中回收贵金属的关键在于与有机物主体分离。由于在催化反应过程中，往往会产生各种高沸点的副产物以及原料中的杂质（硫、氧、氯）使部分催化剂失活。因此，多数工艺都是从含有贵金属废催化剂的高沸点副产物，如焦油、羰化反应残余物中回收贵金属，其中数量最大的是铑。早期的回收方法主要有：(1) 焚烧法；(2) 吸附法；(3) 氧化分解法等。

54.3.7.3　现代主要回收方法

20 世纪 80 年代以来，回收工艺有了很大的发展，并已在生产中应用。在此，仅举出已在中国申请的部分专利为例，给予简要介绍。

A　蒸馏富集

羰基化过程中形成的混合物可先蒸馏，再从剩余物中回收贵金属。

(1) 从甲醇和/或乙酸甲酯和/或甲醚羰化过程中产生的含有乙酸酐的残余物中回收铑，即向残余物中加入碳羧酸，加热到 40 ~ 80℃，再加入 2 ~ 6 mol（甲醇）/mol（乙酸酐），在乙酸酐与甲醇反应后蒸馏（50 ~ 200℃）除去比羧酸更易于沸腾的成分，冷却至 30℃过滤出含铑沉淀。沉淀用乙酸和三烷基膦或三烷基膦鎓卤化物加 CO 于 60 ~ 90℃短时间处理，所得溶液作为催化剂返回羰化反应，铑回收率近 99%。

(2) 羰基化产物蒸发，产出含羰基化产物的气相部分和液相部分，催化剂中的铱留在溶液中近 97%。

(3) 用试剂处理贵金属催化羰基化反应中所生成的残余物，可沉淀出几乎含有全部贵金属的固体，再用其他溶剂处理，采用闪蒸法，分出轻组分，使贵金属质量分数增加到约 4%，铑回收率可达 98% ~ 99.8%。

B　焚烧

催化反应形成的各种高沸点副产物与非活性催化剂，必须连续地或间断地予以排除，以防止高沸点副产物与非活性催化剂在反应介质中积累。原回收工艺是：(1) 加入硫化物形成贵金属硫化物沉淀，添加还原剂还原为金属，或用吸附剂（如活性炭）吸附回收；(2) 用燃烧炉或水内燃烧炉，将含有贵金属的有机溶液燃烧，从灰分中回收贵金属，但铑回收率较低。新方法是将碱性化合物加到含有铑配合物的有机溶液中，160 ~ 350℃蒸发燃烧，600 ~ 950℃烧成灰。烧灰用含有还原剂的清洗液清洗（50 ~ 80℃），除去非铑元素的可溶盐后，便可回收铑，铑回收率 93% ~ 99%。这与碱性化合物添加量有关，如 20 g 含有 9.42 mg 铑和 0.72 g 磷的高沸点副产有机溶液，随粒状 NaOH 添加量（0.25 ~ 4.0 g）增加，铑回收率提高（相应为 90.98% ~ 99.79%）；并与溶液的蒸发、灰化温度和还原剂用量有关。但是，此方法加入的大量焚烧抑制剂（碱性化合物）不能回收利用，成本较高。改用新的焚烧工艺，即不加碱性氧化物，

而采用特殊升温程序,使铑在焚烧、灰化过程中减少损失,大幅度提高回收率。例如:羰基合成丁辛醇的废铑催化剂残液,铑质量分数为0.1% ~1.2%,铑回收率可达99.5% ~99.9%。

低压羰基法合成丁辛醇用废铑催化剂,Rh0.3% ~0.6%,与 $Ca(OH)_2$(有利于灰化)均匀混合后,700 ~800℃焚烧4 ~5 h,冷却后焚烧渣破碎;铑灰中 Rh 质量分数大于30%,与 $KHSO_4$500 ~600℃反应2 h,冷却后用去离子水或2 mol/L HCl 溶解,得到 $Rh_2(SO_4)_3$ 溶液,Rh 回收率大于98%;溶液中 Rh0.1% ~0.15% 及大量贱金属离子,加入氨水得到黄色 $Rh(OH)_3$ 沉淀,用2 mol/L HCl 溶解,配成 Rh^{3+} 2% ~3%、Cu^{2+} 小于0.002% 的铑溶液(Rh^{3+} 损失率小于0.5%、Cu^{2+} 除去率大于99%)。电解还原铑,铑粉经酸洗、水洗、焙烧,纯度大于99.5%,电解回收率大于98%。

C 萃取法

萃取法系借助于配合剂,从含羰基合成产品、羰基化产物或羰基化残余物中萃取回收贵金属,使其从羰基合成产品中分离出来和得到回收。

a 回收铑

磺酸盐类和有机膦的羧酸盐类作配合剂(德国专利,P3347406.0),可从羰基合成产品中(铑仅含0.x × 10^{-6})萃取铑,进入水相中的铑可沉淀分离,循环配合剂溶液,可提高水相中的铑浓度。例如:在配合剂水溶液中加入增溶剂(相转变剂、表面活化剂)改变接触面性质,可加速、简化萃取过程,减少设备,更完全地萃取铑(大于95%)。

借助有机膦水溶液的萃取作用,可从氧化合成产物中分离和回收铑;加入助溶剂(相转移反应剂)可提高萃取率,搅拌结束(约30 min)立即分相,94% ~96% 的铑进入水相,洗涤有机相可使铑回收率提高到97% ~98%,有机相中铑残留质量浓度为0.7 ~0.9 mg/L;如果在室温离心分相,则不需洗涤。

用萃取法从焦油(羧酸酐羰基化过程中产生的)中回收铑,铑萃取率可达97%。

b 回收钯

碱溶液可从有机溶液中萃取回收钯,中和碱溶液并用有机溶剂萃取钯,杂质金属则留在水相中。水溶液萃取能从有机羰基化反应混合物中脱除钯、钴和溴化物。

D 贵金属转化成为固相回收

为了从焦油或其他产物中回收贵金属,可将其转化为固体分离、回收。

(1) 乙酸甲酯羰基化制备乙酸酐形成的焦油,用碘代甲烷和碘化氢水溶液可从焦油中萃取回收约90% 的铑,但不能回收碘化物。将脂肪酸(如乙酸)加入到浓缩的焦油(铑72 mg/L、碘2.43%)中,加热到/或高于脂肪酸的沸点蒸馏,冷却后,用溶解焦油的溶剂将贵金属从溶液中沉淀出来,可回收约80% 碘、约87% 铑;在密闭系统中加热(140 ~180℃,大于2 h),使铑以可过滤分离的难溶物沉淀回收,回收率近95%。

(2) 残留物添加沸点大于120℃的溶剂蒸馏,并加碲或可还原的碲化合物,回流、分离碲/贵金属沉淀物。例如:添加二甲基甲酰胺蒸馏,冷却、过滤、干燥,可得到 Rh2.07% (1% ~2%)的固体,铑回收率93.3%。工业试验,Rh 回收率达87%。用此方法处理含铂物料,小型试验铂回收率近95.5%。

E 通过结晶从反应混合物中回收

熔体(或悬浮体)结晶法,从含有碳酸二芳基酯的反应混合物中回收贵金属,早已有专利介绍,但原工艺不经济,主要改进在于采用温和的方法提高时空产率。

54.4　低含量铂族金属固体废料

54.4.1　表面薄层(膜)

以金属或合金为基体的废催化剂,当铂、钯含量很低时采用剥离法回收较为经济。例如:镀铂废电子管栅极(基体为钼丝、钨丝)就可用热膨胀法处理,废件加热至 750 ~780℃(镀铂钼丝)或 900 ~950℃(镀铂钨丝),恒温 30 min,镀层破裂并使钼、钨基体表层氧化,放入 5% NaOH(或 Na_2CO_3、NH_4OH)的水溶液中,铂镀层即可脱落、回收。用刷涂、喷涂等方式将盐溶液附着在金属阳极涂层上,加热处理,亦可使含有贵金属的旧涂层均匀剥落。

钌镀层也可用剥离法及电化学溶解法回收。常用方法有:

(1) 铁氢化钾(赤血盐)剥离液(由赤血盐与氢氧化钠组成),剥离钌镀层的厚度与剥离液浓度、温度、时间有关;

(2) 在 NH_4HSO_4 熔体中,钌涂层可迅速除去。例如:将涂有(RuO_2 – TiO_2)10 ~20 g/m^2、或(Pt – Ir)7.3 g/m^2 的钛板,分别在 400 ~500℃ NH_4HSO_4 熔体中浸渍 30 min,冷却及洗涤后,涂层去除率分别为 99.86%、89%。

电化学溶解法可从镀有氧化钌的钛电极上回收钌,钛电极作阳极、铁片作阴极,电解液可以是硫酸盐、硝酸盐或氯酸盐等。剥离后的钛电极可再生、反复使用。溶解得到的氧化钌,经化学处理制得可溶性钌化合物回收,钌回收率大于 90%。此方法的流程见图 54-33。

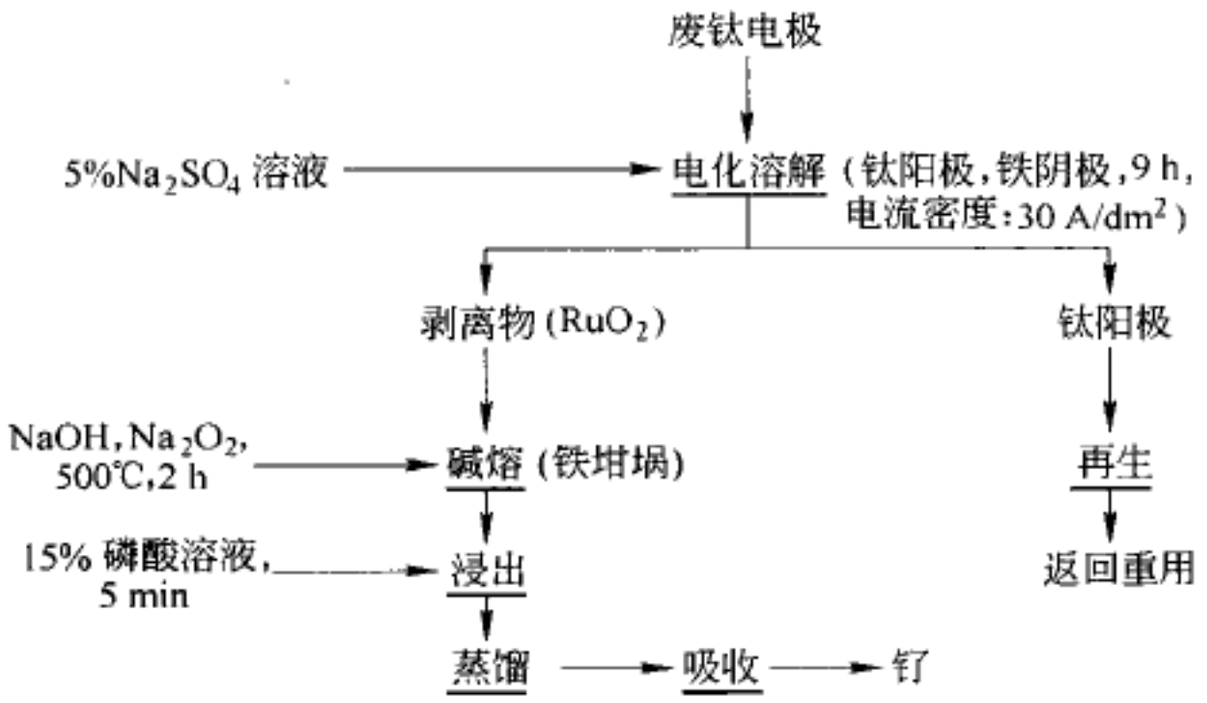


图 54-33　电化学溶解法从镀氧化钌钛电极上回收钌流程

54.4.2　电子废料

从电子废料中回收银的一些方法也适用于铂族金属,特别是钯。例如:电子废料经预处理、破碎、焚烧,然后在铜熔炼炉中与粗铜物料一起熔融,含贵金属的铜合金铸成阳极,电解,由阳极泥中回收金、银、钯,回收率大于 90%;亦可用于处理电脑板卡。

54.4.2.1　*硝酸溶解法*

印刷电路板上的电路由厚膜工艺制作,厚膜浆料中有的含 Au、Ag、Pt、Pd 等;气敏元件管体上除了烧结有金电极和铂引线(或 Au、Pd、Pt 合金)外,还涂有 SnO_2 等气敏材料,其中有少量 Pt、Pd 作催化剂。回收方法已介绍(见图 52-20)。例如:(1)35℃、35% ~50% 硝酸浸滤废料,形成含有 Cu、Pd 和 Ag 的溶液,铜置换得到 Pd34% 的 Ag 合金,电解提纯,Pd 回收率大于 97%。(2)65% HNO_3 沸腾浸出废料,蒸干滤液,加水并煮沸,析出氢氧化钯,36%

HCl 溶解，NH_4OH 和 HCl 精炼得到二氯二氨配亚钯沉淀。（3）硝酸溶解，黄药、NaCl 分别沉淀回收 Pd、Ag（见图 52-21），废电路板中 Pd0.131%，25% HNO_3，室温浸出 4 h，钯浸出率大于 98%，提纯得到 99.98% 海绵钯、回收率 96%。

硝酸浸出多层陶瓷电容器（MLCC），分别回收钯、银，钯回收率 95%（纯度 99.95%）、银回收率 88%。其工艺流程见图 54-34。

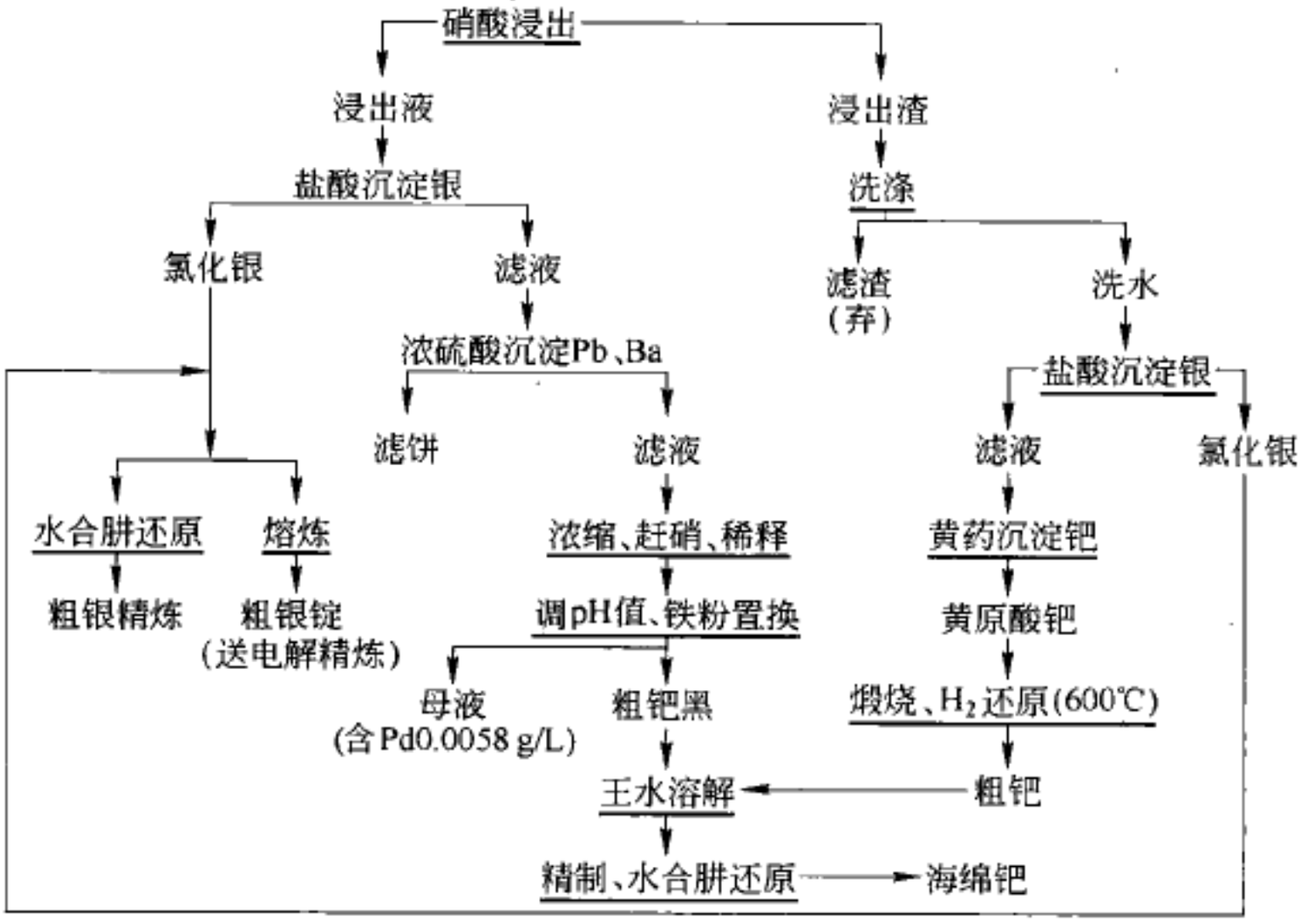


图 54-34 从 MLCC 废料回收钯、银工艺流程

试料中 Ag3%、Pd0.6%，球磨至 0.074 mm（200 目），1000℃焙烧除去有机物；焙砂中钯呈金属态，HNO_3 4 mol/L、80℃浸出 2 h。提高硝酸浓度和温度虽有利于 Pd、Ag 浸出，但杂质浸出率也增高，不利于后续工序连接，且经济效益差；粒度影响为：0.370 mm（40 目）、0.074 mm（200 目）（液固比为 3、80℃、2 h）的物料，浸出率相应为：Ag71.7%、93.35%，Pd90%、99%。滤液（g/L）：Ag9.1、Pd1.98，加工业盐酸沉淀银，熔炼铸锭，电解，得到 99.99% 银粉，回收率 88%；银沉淀后，滤液加工业浓硫酸沉淀 Pb、Ba，铁粉还原得到粗钯黑（母液中Pd5.8 mg/L、还原率 99.5%），滤液加黄药沉淀钯（母液中 Pd5 mg/L，Pd 沉淀率 99%），600℃煅烧分解黄原酸钯，通氢还原得到粗钯。粗钯、粗钯黑合并后王水溶解，浓缩赶硝，氨水配合—盐酸沉淀法精制，水合肼还原得到 99.95% 海绵钯，回收率 95%。

萃取法处理废弃电讯装置中的 Pd 触点：硝酸浸出，滤液中除 Pd^{2+}（0.3 g/L）外，主要含有 Cu^{2+}（14.2 g/L）、Ni^{2+}（2.6 g/L）、HNO_3（3.1 mol/L）。比较 10 种常用萃取剂，认为二辛基亚砜效果最好，N235 及 N2125 次之。综合考虑价格、来源、水相中的溶解度等因素，选用 25% N235 - 10% 癸醇 - 65% 煤油（癸醇作调相剂防止出现第三相）作萃取剂。N235 浓度、萃取温度、HNO_3 浓度对 Pd^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+} 分配比 D 的影响见图 54-35 ~ 图 54-37。负载有机相中：Pd^{2+} 0.295 g/L、Cu^{2+} 0.0025 g/L、Ni^{2+} 0.0016 g/L。在试用的 5 种洗涤剂中，去除杂

质最好的为 HNO_3；当硝酸浓度不大于 1.5 mol/L 时，Cu^{2+}、Ni^{2+} 洗涤率近 100%，Pd 损失较小。负载有机相以硫脲、氨水反萃效果较好。

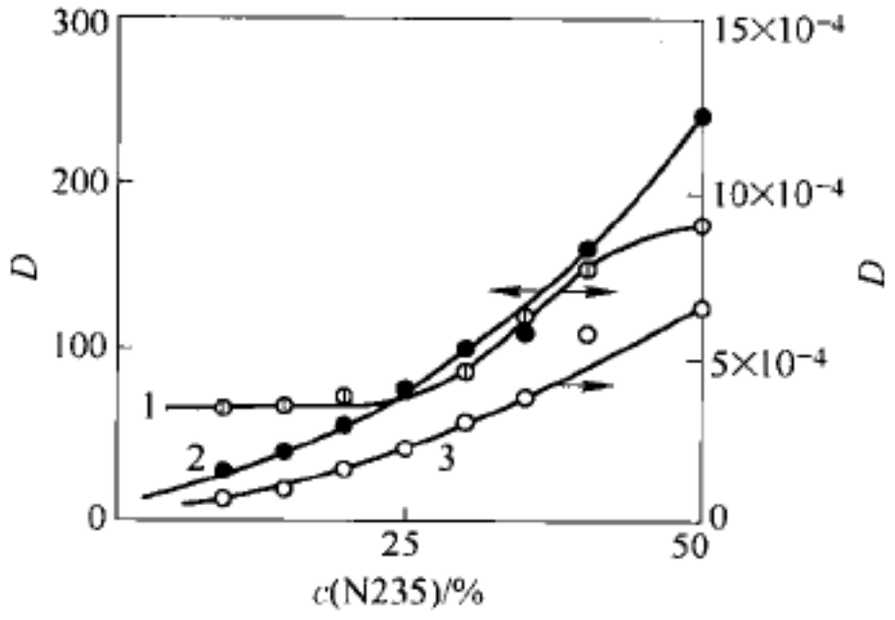


图 54-35　N235 浓度对 Pd^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+} 分配比的影响

（$c(HNO_3)$ =3.1 mol/L,25℃；

萃取剂：N235 - 10% 癸醇 - 煤油）

1—Cu；2—Pd；3—Ni

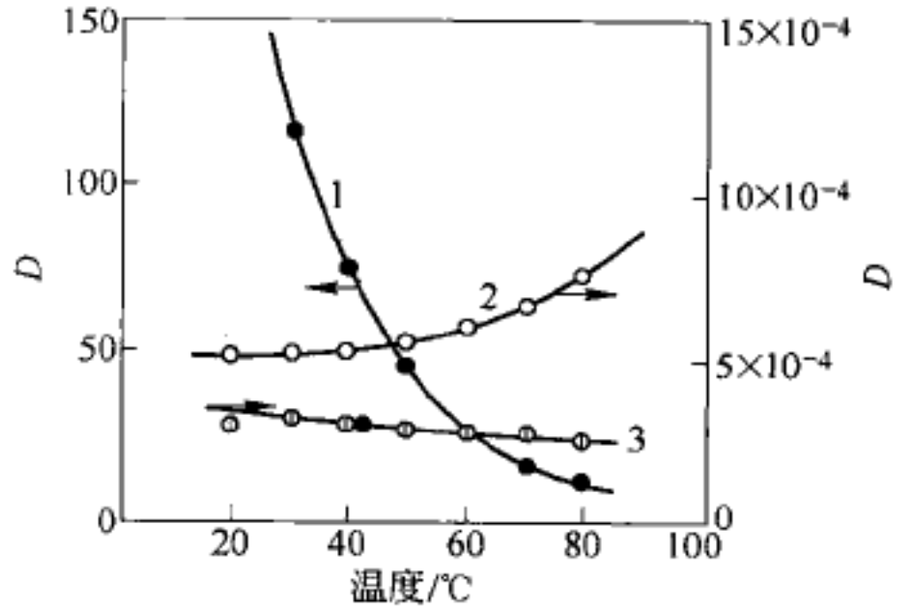


图 54-36　温度对 Pd^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+} 分配比的影响

（萃取剂组成：25% N235 - 10% 癸醇 - 65% 煤油）

1—Cu；2—Pd；3—Ni

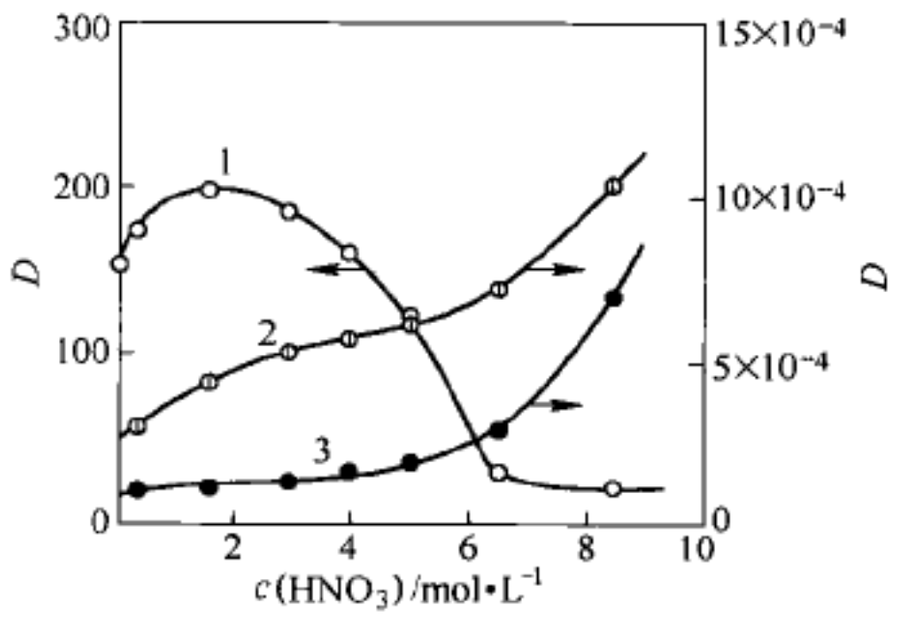


图 54-37　HNO_3 浓度对 Pd^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+} 分配比的影响

（萃取剂组成：25% N235 - 10% 癸醇 - 65% 煤油，温度 25℃）

1—Pd；2—Ni；3—Cu

54.4.2.2　其他溶解法

王水溶解回收废胶体钯，分别采用加热破胶（稀释比 3、温度 100℃、pH 值为 1.3）- 王水溶解或王水直接氧化破胶工艺处理；溶液氨水调节 pH = 9 ~ 10 除锡，盐酸调节 pH = 1 ~ 1.5 除去可溶金属离子，二次提纯还原得到 99.92% 海绵钯。钯回收率：前者（加热破胶）98.79%，后者仅 60.87%。其原因是：王水直接氧化时，大量贱金属共存于溶液中，氨水调节 pH 值、产生大量 $Sn(OH)_4$ 沉淀强烈吸附钯，使钯回收率降低。

废旧电子元件在马弗炉中 1000℃ 煅烧 2 h，除去有机物和聚合物，在保护气氛（如氮气）中降至 500℃ 以下，冷却至室温。煅烧后废料中 Pd0.5%，按液：固比为 3、硝酸（1∶1）、80 ~ 90℃，搅拌浸出 2 h，Pd 浸出率大于 98%。浸出液加工业盐酸除银后，赶硝，加入含氧酸盐，使 Pd^{2+} 氧化为 Pd^{4+}，加入 NH_4Cl 生成 $(NH_4)_2PdCl_6$ 沉淀（砖红色），立即过滤。氯钯酸铵用氨水配合 - 盐酸酸化法精制数次，水合肼还原，干燥得到纯度不小于 99.95% 海绵钯，回收率不小于 95%。

废旧独石电容器，破碎到 0.833 mm(20 目)，Na_2ClO_3 – HCl 浸出，Pd 和其他贱金属进入溶液。滤液加氨水调节 pH = 8 ~ 9，使 $Pd(NH_3)_4Cl_2$ 溶液与大量贱金属沉淀分离。滤液用 HCl 调节 pH = 1 ~ 1.5，生成 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 沉淀。反复数次后，浆化、水合肼还原、洗涤、烘干得到海绵钯($w(Pd) > 99.95\%$)。Pd、Ag 回收率大于 97%。

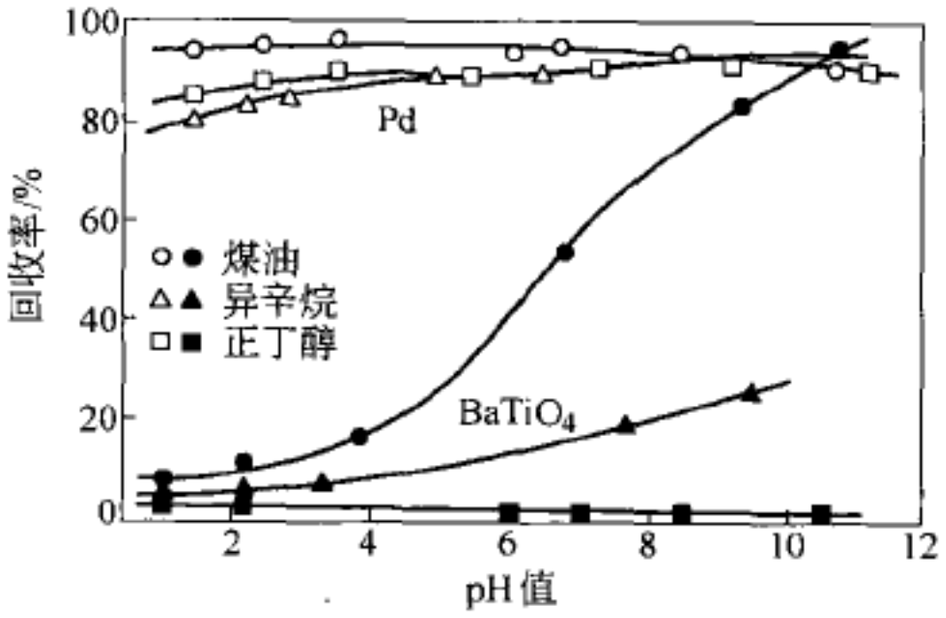


图 54-38 钯、钛酸钡在不同油相中的回收率与 pH 值的关系

54.4.2.3 溶剂萃取法

多层陶瓷电容器废品中 Pd $x\%$，可用液 – 液萃取法分离。硝酸溶解回收银后的残渣，干燥后 Pd3.55%，陶瓷主要成分是钛酸钡，平均粒度 6.6 μm。不使用捕收剂时，水相 pH 值对钛酸钡萃取回收率的影响很大，在 pH = 1.0 ~ 1.5 时可有效萃取 Pd，并与钛酸钡分离(见图 54-38)。图 54-39 表示添加捕收剂十二烷基乙酸铵(DAA)的效果，当添加质量浓度为 200 mg/L 时，Pd 回收率约 97%。在添加 DAA200 mg/L条件下，用正丁醇萃取钯，其浓缩物产率、品位及回收率与 pH 值的关系见图 54-40。

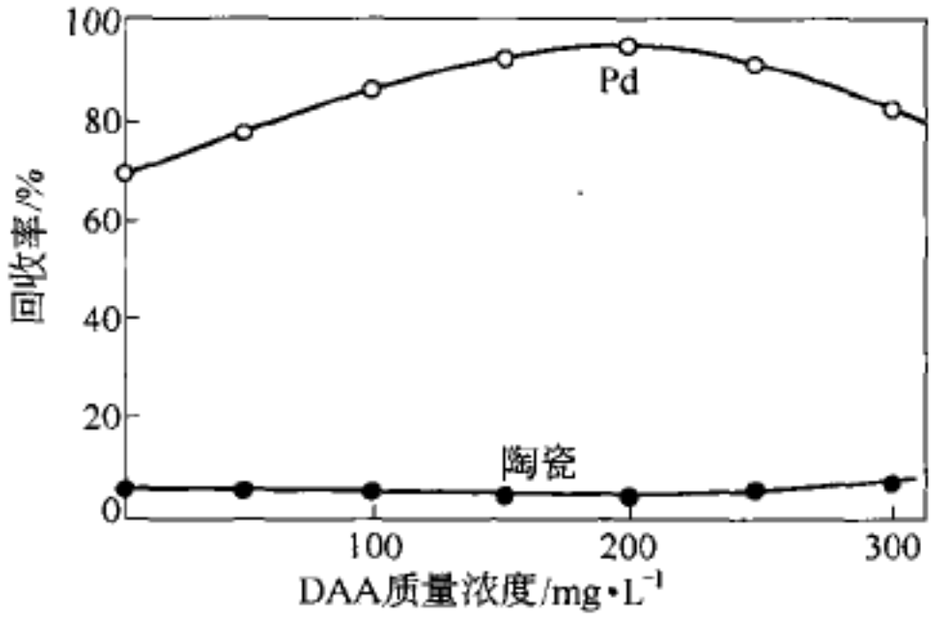


图 54-39 pH = 1.0 下捕收剂 DAA 质量浓度对正丁醇萃取的影响

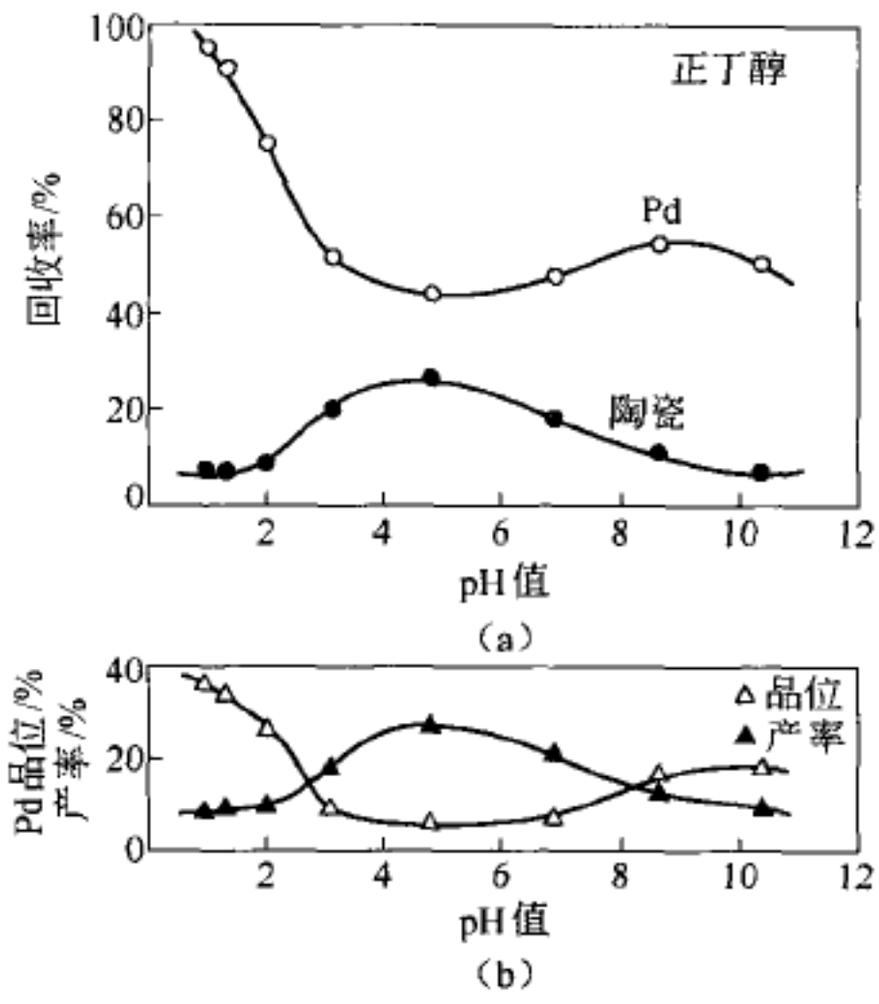


图 54-40 不同 pH 值萃入正丁醇 Pd 浓缩物产率、品位及回收率

废气敏元件(Au42.76%、Pd11.26%)王水溶解，并加入少量硫酸沉淀溶液中的杂质元素 Ba、Pb，浸出率：Au 近 100%、Pd99.98%。滤液用亚硫酸钠或草酸还原并精炼，可得到 99.99% 以上高纯金，总收率 99.5%；母液浓缩、氧化、氨水配合 – 盐酸酸化法精炼 3 次、水合肼还原得到 99.99% 纯钯，直收率 98.5%。

54.4.3 废耐火材料及其他废料

铂族金属的密度比耐火材料、粉尘等大得很多，且可浮性较好，故在单体分离较好时，选矿是最经济的富集手段之一。火法熔炼具有适应性广、回收率高的特点，也是一种被广泛应

用的回收工艺。对某些物料，湿法处理则是一种经济、高效的回收工艺。

54.4.3.1　选矿

已经采用的主要是：浮选、重选或重、浮选联合工艺。

A　浮选

浮选法主要用于处理铂族金属粉尘及其他粒度极细的废料，通过添加适当的浮选药剂，利用铂族金属与其他杂质微粒的浮游性差别富集回收。

例如：钌基、锇铱基贵金属合金（钢笔尖生产用）在加工过程中，有近50%进入磨削废料，其中混杂有大量的碳化硅（近98%以上）、油污及不锈钢屑。某厂与广州有色金属研究院联合，用浮选法处理积存的大量低品位（Ru0.4% ~1%）磨削废料，浮选精矿中钌5%，尾矿中钌小于0.2%，回收率大于90%。

B　重选

铂族金属熔炼炉检修时，报废耐火砖中有一部分含有铂族金属，国内各地废耐火砖中Pt量变化很大，在300 ~4500 g/t之间。其他化学成分一般为：$Al_2O_3$38% ~50%、SiO_2 46% ~54%、$Fe_2O_3$1.4% ~3.6%、CaO0.05% ~2.1%、MgO0.5% ~1.1%。1965年，中国开展回收利用研究以来，提出过不少工艺流程。方法之一就是磨细到0.078 mm（180目）用摇床反复重选富集。

C　选矿联合处理工艺

单独使用重选或浮选都不能满足要求的复杂物料，可用重、浮选联合工艺，有时还可辅以磁选等工艺。例如：硝酸生产中的氨氧化炉炉灰，粒度小于1 mm，主要由铁化合物（约占60% ~70%，以Fe_3O_4为主，强磁性，相对密度5.12，含Pt）、耐火材料（高铝、高镁耐火砖脱落粒状物，约占30% ~40%，相对密度2.77，表面常附有铂）组成；其中，含有少量金属铂颗粒（含钯、铑），相对密度15.5 ~17，绝大部分粒度小于0.06 mm。试料成分为：Pt2.56%、Pd0.10%、Rh0.095%、Cu0.048%、Ni0.22%、Fe28.36%、MgO5.11%、$SiO_2$10.47%、$Al_2O_3$11.79%。表54-5的粒度分析说明铂主要富集于细粒级中，小于0.074 mm粒级占总质量的15.56%，铂分配率达85.31%，铂品位13.575%（为平均品位的5.45倍）。采用重、浮、磁选联合工艺（见图54-41）处理，试验结果见表54-6。

表54-5　含铂炉灰粒度分析结果

粒级/mm	产率/%	铂品位/%	铂分配率/%	粒级/mm	产率/%	铂品位/%	铂分配率/%	铂粒度/mm
>1	0.55	0.15	0.03	0.074 ~0.037	8.87	17.60	62.68	0.074 ~0.016
1 ~0.5	11.85	0.38	1.81	0.037 ~0.019	2.99	10.20	12.26	0.016 ~0.008
0.5 ~0.3	16.15	0.49	3.18	0.019 ~0.01	0.92	7.50	2.76	0.008 ~0.004
0.3 ~0.13	35.90	0.365	5.26	<0.01	2.87	6.60	7.61	<0.0043
0.13 ~0.074	19.90	0.553	4.41	小　计	15.65	13.575	85.31	
小　计	84.35	0.434	14.69	合　计	100.0	2.492	100.00	

表54-6　含铂炉灰选矿综合流程试验结果

产　物	质量/g	产率/%	铂品位/%	回收率/%
精矿Ⅰ	312.4	2.17	57.76	55.21
精矿Ⅱ	1052.7	7.13	9.65	31.19
尾　矿	13035.4	90.52	0.34	13.60
合　计	14400.5	100.00	2.262	100.00

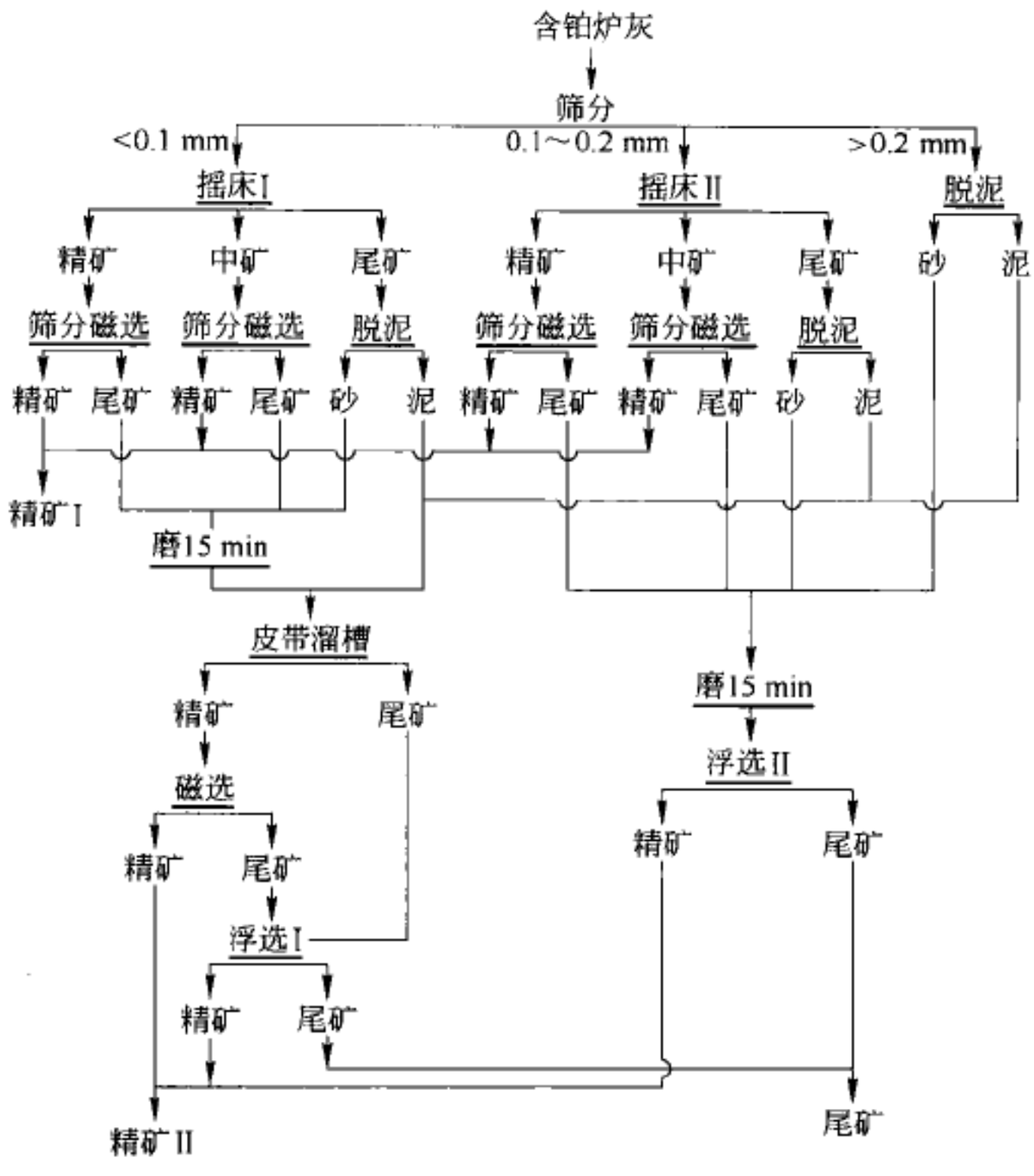


图 54-41 氨氧化炉含铂炉灰选矿试验工艺流程

54.4.3.2 火法

选矿方法虽然比较经济,对某些物料也很有效,但当废料比较复杂、铂族金属粒度太小及单体分离不好时,很难获得可以抛弃的尾矿。如果还需要用复杂的工艺再回收尾矿中的贵金属,就失去了选矿富集的价值。在这种情况下,往往选用熔炼,它适应性强、流程短、金属回收率高。其中,最常用的是火试金捕集法,一些废料还可采用挥发法回收。

A 贵金属捕集剂

通常具有实用价值的贵金属捕集剂是:Pb、Fe、Cu、Ni 等金属及重金属硫化物的混合物——锍(俗称"冰铜")。要点为:(1)铅是金、银及铂、钯的良好捕集剂,但对稀有铂族金属的捕集作用并不完全,在熔融过程中的损失锇可达 1% ~6%、钌近 10%,而铱在碱性渣中的损失可达 50%。火试金实践证明定量富集回收贵金属并不容易,它和炉渣成分、物料中重金属含量、操作条件、机械损失以及操作者的个人技巧等多种因素有关。(2)铁 - 镍 - 铜合金捕集,对于铂、钯、铑、锇、钌,一次回收率大于 98%、铱近 95%。(3) 锍特别是铜、镍锍,可从矿石中回收含量仅为 0.01 ~0.001 g/t 的超微量铂族金属。熔炼过程中,贵金属几乎定量进入锍中;但当锍与金属相共存时,贵金属首先进入金属相。基于上述这些性质和长期实践,已建立了一些富集提取铂族金属的有效工艺,如含铂族金属硫化矿石的造锍熔炼、吹炼及选用一些金属及合金作为捕集剂的还原熔炼等。

B　铁捕集回收硝酸氧化炉灰中的贵金属

硝酸工业炉灰，含铂族金属约1%，有的高达5%，并含有20%～30%的铁。铁捕集回收的工艺流程见图54-42。还原熔炼以焦粉作还原剂，并配入适量二氧化硅、氧化钙、氧化镁及氧化铝和氟化钙，以形成熔点适当、流动性好、渣率较小的炉渣。试料的平均成分见表54-7。

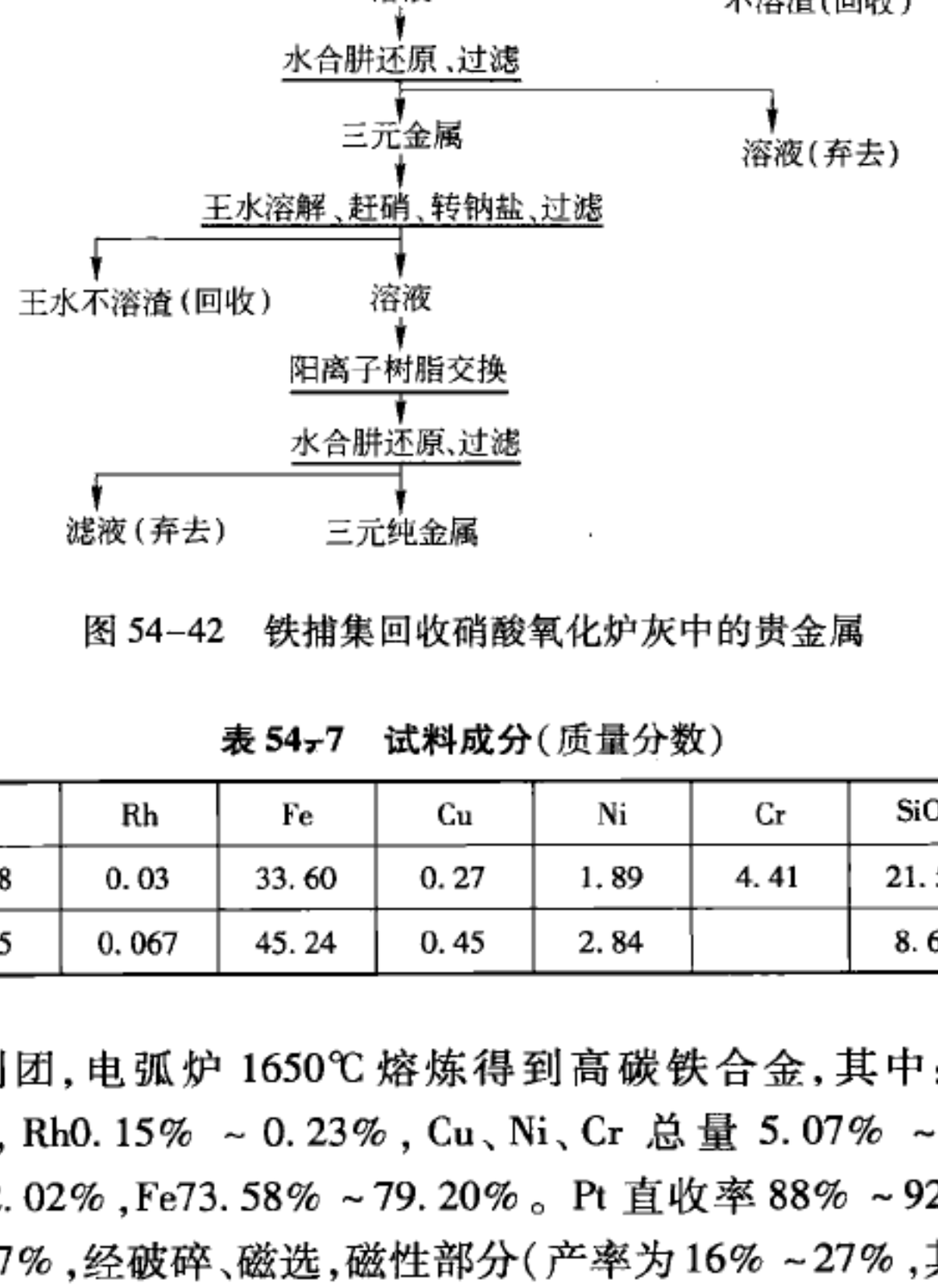


图54-42　铁捕集回收硝酸氧化炉灰中的贵金属

表54-7　试料成分(质量分数)　(%)

试料	Pt	Pd	Rh	Fe	Cu	Ni	Cr	SiO_2	Al_2O_3	CaO + MgO
1	2.03	0.08	0.03	33.60	0.27	1.89	4.41	21.50	14.60	2.40
2	1.75	0.05	0.067	45.24	0.45	2.84		8.60	8.14	2.06

炉料经混合、制团，电弧炉1650℃熔炼得到高碳铁合金，其中：Pt2.88%～3.37%，Pd0.11%～0.13%，Rh0.15%～0.23%，Cu、Ni、Cr总量5.07%～5.91%，C1.85%～3.10%，Si0.88%～2.02%，Fe73.58%～79.20%。Pt直收率88%～92%，Pd、Rh略高。炉渣中Pt0.12%～0.27%，经破碎、磁选，磁性部分(产率为16%～27%，其中可回收Pt、Pd、Rh共2.07%)并入铁合金扣；非磁性部分贵金属品位小于10 g/t(Pt6～8 g/t)，损失率小于

0.013%，可弃去。

金属铁扣碳、硅含量较高，很难溶解。可采用富氧吹炼或加矿石氧化的方法，使碳降到小于 0.83%，并减少硅含量。前者反应剧烈、难控制，后者易控制、安全可靠，故常采用矿石氧化法。电弧炉内氧化精炼，进行到铁中碳质量分数小于 0.5% 时出炉，6 mol/L 盐酸常温下浸出铁，可获得铂族金属 10% ~15% 的精矿，溶液中铂族金属一般品位小于 0.001 g/L；含铜较高的炉灰以用稀硫酸溶解为宜。滤渣洗净、950℃通氧煅烧、进一步脱碳。所得精料中贵金属品位 54.58%（其中，Pt50.70%、Pd1.81%、Rh2.07%），王水溶解、赶硝、离子交换、水合肼还原，三元金属纯度大于 99.95%。工业试验，金属直收率 84.2% ~92.7%，总收率为 92.1% ~98.5%。

氨氧化炉大修时，从炉壁、锅底、炉膛内和废热锅炉盘管等器件表面清洗所得滤渣（Pt0.27%），采用此工艺。还原熔炼渣经磁选后 Pt 品位小于 10 g/t（一般为 3 ~5 g/t，Pd、Rh 均小于 1 g/t）；低碳铁合金湿法处理、提纯，可得到纯度 99.95% 的贵金属，回收率 95.8% ~98.5%。

C 锍富集法

锍也常用于富集回收低品位物料中的贵金属。专利“从废料及残渣中回收铂族金属”，是将含贵金属的残渣与含硫渣、熔剂一起熔炼，产出含贵金属铜锍，吹炼，将贵金属捕集在金属相中。针对低品位（小于 10%）或含贵金属（Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru）难处理物料的“低品位及难处理贵金属物料的富集活化溶解方法”，包括熔炼金属锍—铝合金化—酸浸除贱金属—酸 + 氧化剂溶解贵金属等几个步骤。主要内容是：

（1）利用物料含有的或添加的铁、镍、铜或其他有色金属硫化物中的一种或数种，适量加入熔点为 550 ~1000℃的钠硼玻璃渣，900 ~1300℃熔炼，贵金属捕集于锍相或金属相中；造渣组分与钠硼玻璃渣生成熔点为 790 ~850℃的低熔点渣。渣锍分离，渣中贵金属大约可降至约 30 g/t，贵金属在锍中的直收率大于 99.6%。

（2）富集了贵金属的锍，添加质量比为 0.5 ~3 的铝，在 1000 ~1200℃熔炼，使贵金属铝合金化。

（3）1 ~4 mol/L 稀盐酸或稀硫酸加热（大于 90℃）溶解铝合金中的贱金属（溶液中铝及贱金属离子总质量浓度应小于 150 g/L）、固液分离，滤渣为品位大于 50% 的贵金属活性精矿。

（4）活性精矿用盐酸加氧化剂（如氯气、过氧化氢）溶解全部贵金属，溶解率大于 99.6%。优点为：处理物料适应范围宽（贵金属品位 1% ~20%）、工艺简便、设备要求不高、周期短，贵金属精矿品位高、活性好。

此方法处理含 Au + Pt 族金属 7.75% 及 0.32% 的物料，贵金属溶解率皆大于 99%。

54.4.3.3 湿法回收

某些废料采用选矿方法难以处理提取，而采用火法熔炼又难于得到熔点和黏度较低且与金属良好分离的炉渣，或因设备投资大、利用率不高而不宜采用时，往往可考虑湿法回收，并根据物料成分和回收对象，选择适用的溶剂和工艺条件。有时为了提高贵金属回收率，还需要对物料进行预处理，如焙烧、碱熔等。

A 硝酸氧化炉灰的湿法回收

硝酸氧化炉灰中 Pt1.5% ~2.0%，大修定期清理的炉灰中 Pt0.1% ~0.55%。可用湿法

工艺(见图 54-43)回收其中的铂族金属。操作要点:(1)炉灰水洗除杂至洗涤液中无 Cl^- 为止;(2)15% ~20% HNO_3 搅拌下加热至沸约 1 h,溶解除去 Fe_2O_3、Al_2O_3 等,滤渣用 5% HNO_3 加热洗涤,滤液(如含 Pt),可浓缩,赶硝,Zn 置换回收;(3)王水溶解,赶硝,稀释得到 H_2PtCl_6 溶液;95% 乙醇搅拌溶解,过滤,洗液与滤液合并,回收率大于 80%。



图 54-43　含铂灰渣提取铂的工艺流程

B　王水溶解非磁性金属废料

破碎、风选、磁选所得非磁性金属废料,主要组分为 Cu48.3%、Mo26.2%,贵金属组分为:Rh0.461%、Pt0.0321%、Au0.0304%、Ag0.213%。混合酸($V(H_2SO_4):V(HNO_3)=1:0.5$)溶解可溶组分,滤渣王水溶解,不溶渣再氯化浸出,主要金属在各种酸浸液中的回收率见表 54-8。混酸浸出液主要含 Ag 及贱金属,NaCl 沉淀 AgCl(沉淀率大于 89%),滤液用铁屑置换(置换率:Cu 大于 85%、贵金属近 50%)。王水浸出液浓缩,赶硝,和氯化液合并处理,草酸沉淀金,NaOH 沉淀 Pt、Rh。水解渣经酸溶、$NaNO_2$ 配合法除杂质,甲酸还原得到 Rh 粉(杂质总量 1.68%),铑回收率 91.5%。

表 54-8　原料中各主要金属在酸浸液中的回收率　(%)

工　序	Au	Ag	Pt	Rh	Cu	Mo
混　酸	6.81	74.36	4.47	1.87	99.99	86.58
王　水	80.65	10.24	67.57	11.31	0.004	12.61
氯　化	8.17	9.25	21.17	88.67	0.003	0.51
残　渣	4.37	6.15	6.79	3.25		
合　计	100	100	100	100	100	100

注:Rh 合计为 105.1%,估计是分析误差所致。

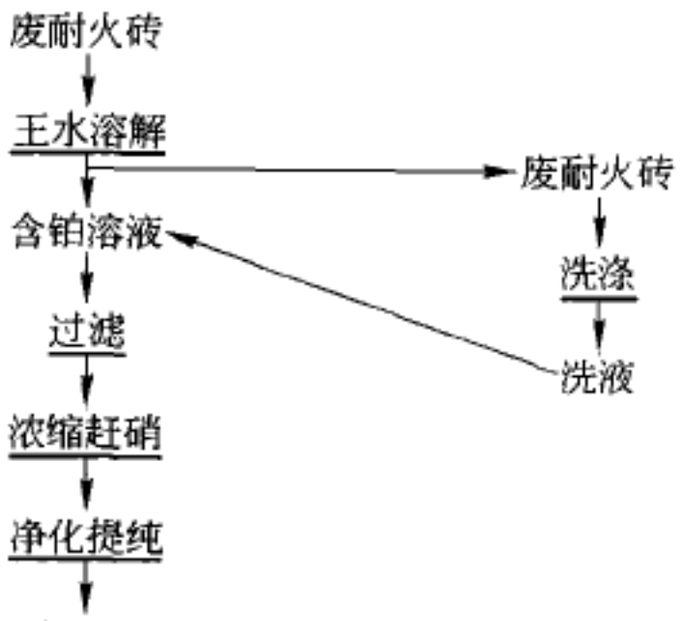


图 54-44 王水溶解回收废耐火砖中的铂

C 废耐火砖回收

主要成分为 Al_2O_3 的废耐火砖(Pt 近 0.2%)用王水溶解回收铂,其工艺流程见图54-44。关键是少量易溶于无机酸的 $\eta-Al_2O_3$、$\gamma-Al_2O_3$ 可被溶解,当酸度降低时,水解为类似胶状体的絮状沉淀物,固液分离困难。为此,应选择适宜的酸浓度、液固比、反应温度和溶解时间,适时过滤,使铂尽量快速溶解,而耐火砖尽量不溶或少溶。

玻璃纤维工业用废耐火砖及玻璃渣中 Pt0.13% ~ 0.15%,曾试验采用以下方法:

(1) 王水溶解。浸出率可达 98% ~99%,但不溶渣中仍含较高的 Pt、Rh(耐火砖中 30 ~60 g/t,玻璃渣中 121 ~166 g/t)不能废弃,且精炼过程中不断有硅胶析出而难于操作。

(2) 氢氧化钠熔融法。回收率可达 99%,较王水法好,但碱熔劳动条件差,碱耗大(约为物料量的 5 倍);用石灰烧结条件难掌握,酸溶渣率高达 15% 左右。

(3) 铁捕集熔炼法。炉渣也达不到抛弃程度。

(4) 选矿法。经重选、浮选后,尾矿 Pt、Rh 品位仍高达 84 g/t 左右。这些方法皆不能满足高回收率的要求。

碳酸钠烧熔—球磨、酸浸—铝置换工艺(见图 54-45)的关键在于碳酸钠烧熔和加水球磨后酸浸富集。试料主要成分分析结果见表 54-9。碳酸钠烧熔的目的是使 Al_2O_3、SiO_2 转变为可溶于酸的盐,而铂、钯留在酸浸渣中,使之相互分离。

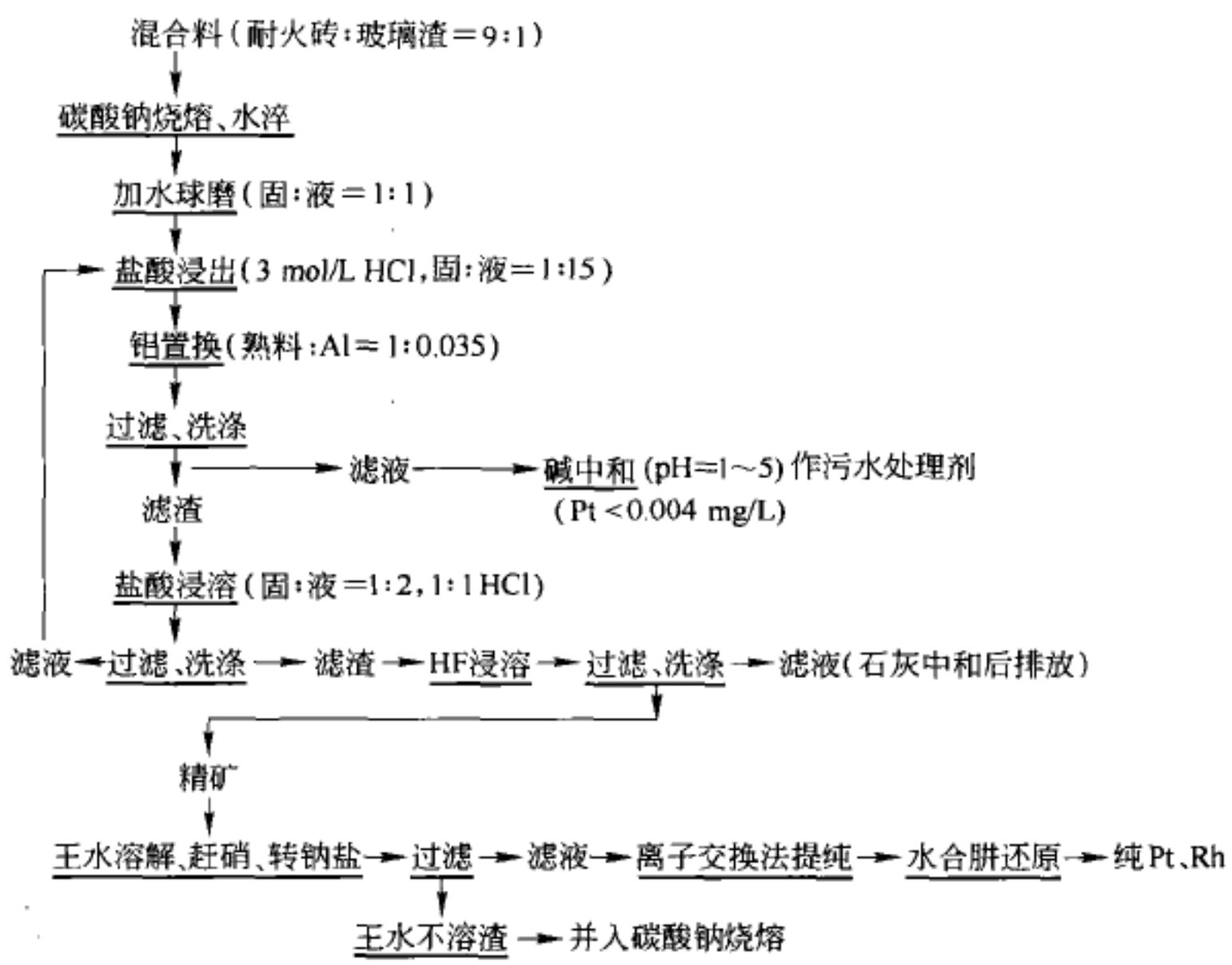


图 54-45 从耐火砖、玻璃渣中回收 Pt、Rh 工艺流程

表 54-9　耐火砖、玻璃渣主要化学成分(质量分数)　　(%)

名　称	Pt	Rh	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO
耐火砖粉	0.15	0.032	34.62	58.34	1.55	2.44	1.47
			34.28	57.82	1.47	2.51	1.40
玻璃渣粉	0.13	0.0092	32.22	57.17	1.25	2.91	1.37
			32.40	57.22	1.44	2.63	1.57
混合粉料	0.14	0.03	34.23	57.92	1.5	2.71	1.45

扩大试验每批用混合料 100 kg,配入工业碳酸钠 130 kg、硼酸 6 kg、氟化钙 3 kg,在混料机中混合 30 min,加入自来水 15 kg 再混合 30 min 以减少粉尘损失;经 870℃,烧熔 28 h。熟料加水(液∶固=1∶1)球磨 3 ~4 h,球磨料浆保持适当碱度,避免析出无定形 SiO_2,再用 3 mol/L HCl(液固比为 15)迅速溶解,铝置换、渣率小于 1%。四批试验结果相应为:渣率(%):0.72,0.70,0.90,0.90;铂、铑品位(%):20.0,25.0,14.4,13.9。滤渣先后用 1∶1 HCl(液固比为 3)及 1∶2 HF 浸出,渣率降至约 0.4%,精矿品位达 40% 左右。精炼用成熟工艺。全工艺过程中,铂、铑仅损失于熟料酸浸废液中,且经铝屑置换(滤液中 Pt 质量浓度小于 0.04 mg/L),损失率不大于 0.01%;当不考虑机械损失时,Pt、Rh 直收率 99.77% ~99.93%,总收率可达 99.99%。此工艺 1980 年用于生产,经济效益显著,获得 1981 年国家发明三等奖。

D　碱法从电解生产双氧水的阳极泥中回收铂

电解生产双氧水的阳极泥,以铅为主(实例中 Pb56.87%)并有少量铂(423.5 g/t),用 NaOH 浸煮工艺处理。要点是:碱浸煮,滤液直流电积回收粗铅;滤渣王水溶解,赶硝,加入 H_2SO_4 沉淀铅($PbSO_4$),常规方法提纯;铂产品纯度 99.9%,回收率为 97%。

E　从化工设备积垢中回收铂族金属

许多化工设备在长期使用过程中,所用铂族金属有明显损失,其中,相当数量是黏附在设备表面的积垢中。例如:20 世纪 90 年代,中国硝酸生产中氨氧化用铂族金属催化网,每年损耗约 250 kg 铂,除捕集网和清理出的炉灰可回收一部分外,绝大部分残留在氧化炉内。氧化炉大修时,拆下的废热锅炉盘管,用 1 号金属清洗液浸泡,冲洗锅底、炉壁及炉膛内的各种设置;全部洗液过滤得到滤渣,用处理硝酸氧化炉灰的工艺(图 54-43)回收其中的铂族金属。1997 年 5 月,太原化肥厂硝酸车间 5 号机组大修,用 3 t 清洗液清洗出滤渣 1.7 t,其中 Pt0.27%、Pd0.008%,经冶炼提纯回收铂族金属约 4.5 kg、回收率约 95%。

黏附在废化工设备或停工设备表面积垢中的铂族金属,还可用以下方法回收:(1)用来回往复作用和/或旋转作用的工具机械处理表面,再用水或空气流冲洗,收集已弄松的积垢。(2)设备表面用稀酸溶液(加抗氧化剂)处理,使积垢松动,用喷射或最好是浸入循环酸池中使积垢沉淀。过滤或水力吸尘器回收积垢,再用适宜方法回收其中的贵金属。

F　在聚乙烯吡啶上捕集气态钌

动力反应堆核燃料的辐射将产生各种裂变产物。通常这些裂变产物出现在燃料循环末端产生的流出液中,其中包括钯、铑和钌等。早期方法是铑、钌一同回收,因钌(^{106}Ru)的高放射性而妨碍了铑的利用。若从流出液中有效分离钌,则可减小放射性。其方法是:在氧化

剂存在下加热,使钌氧化变为 RuO_4 挥发,吸附剂(如粒度 1.651 ~ 0.246 mm(10 ~ 60 目)的交联聚乙烯 -4 - 吡啶)吸附。钌固定后,用选定的水溶液(如硫酸溶液)溶解聚乙烯吡啶上的钌,回收率为 99.8%。

54.5 低含量铂族金属溶液

54.5.1 金属置换法

盐酸介质中铂族金属的置换顺序为:30℃,Rh > Pd > Pt >> Ru >> Ir;80℃,Pd > Rh > Pt >> Ru >> Ir。Zn 粉置换 Au、Ag、Pt、Pd 的效果较好,操作方便、迅速、价格适宜,且置换产物中残存的锌较易用稀酸洗去,而常被选用。当溶液中含 Cu 等重金属离子较少,且不含铱时,往往作为首选。例如:金电解废液中 Pt1 ~ 5 g/L、Pd3 ~ 10 g/L,可用 Zn 置换其中的 Pt、Pd 及少量金;Pt、Pd 精矿用 $NaClO_3$、NaCl、H_2SO_4 浸出—草酸分金—NH_4Cl 沉淀铂,再用常规精炼法精制。

铜也是常用置换剂,当 $\rho(Cu^{2+}) = 100$ g/L 时,铂族金属的平衡离子质量浓度见表 54-10。

表 54-10 铂族金属的平衡离子质量浓度

铂族金属离子	平衡质量浓度/g · L^{-1}	铂族金属离子	平衡质量浓度/g · L^{-1}
Pt^{2+}	2.95×0^{-27}	Ru^{2+}	4.1×10^{-2}
Pd^{2+}	5.6×10^{-15}	Os^{2+}	2.1×10^{-15}
Rh^{2+}	3.4×10^{-7}		

因为铱生成的 $IrCl_6^{3-}$ 十分稳定,很难置换,未列出数据。置换反应的速度顺序为:Au > Pd > Pt > Rh >> Ir。可先用铜置换浸出液中的钯后,再用锌置换,且因铜不耗酸,置换液可返回作为浸出液使用。铜置换可用于从成分复杂的浸出液中得到高品位精矿。例如:氯化液中:Cu8.18 g/L、Ni42.62 g/L、Fe9.24 g/L、Pt0.075 g/L 和 Pd0.13 g/L,用直径 6 ~ 8 mm 的废铜丝,酸度大于 3 mol/L,80℃,置换 1 h,残液中贵金属质量浓度小于 0.2 mg/L,精矿贵金属品位高达 40% ~60%。

54.5.2 化学沉淀法

常用 Na_2S、H_2S 作沉淀剂,沉淀顺序为:$PdS > OsS_2 > Ru_2S > PtS_2 > Rh_2S_3 > Ir_2S_3$,可用于定量沉淀钯。一些含硫的有机试剂,如硫脲、黄药等也能选择性沉淀某些贵金属。另外,也可以采用沉淀贱金属,使贵金属留在溶液中的办法。

54.5.2.1 硫化钠沉淀

硫化钠稀溶液在室温下可使溶液中的钯离子定量沉淀,并与铱定量分离;沉淀钯时,若需要与铑、铂分离,则因 PdS 沉淀会吸附 Rh,并且 Pt 和 Pd 共沉淀而需多次沉淀、洗涤,才能有效分离。硫化物沉淀很细,难于沉降、过滤,当生成硅、铝胶状物时,沉降、过滤更加困难,甚至实际上无法固液分离,因此在大规模生产中应慎用。

54.5.2.2 硫脲沉淀

硫脲是定量沉淀铂族金属,并与大量贱金属分离的一个组试剂。含贵金属的硫酸溶液

中加入硫脲晶体,加热析出棕黑色的硫化物沉淀。析出温度为:Rh150 ~ 170℃,Pt、Pd190 ~ 200℃,Ir180 ~ 190℃,Ru120 ~ 140℃,Os180 ~ 200℃。工业生产应用较少。

54.5.2.3　黄药沉淀

黄药能与某些金属离子生成溶度积很小的黄原酸盐。有关的溶度积数据(为表示方便,以 X 代表乙基黄原酸根 $C_2H_5OCSS^-$)见表 54-11。

表 54-11　黄药与金属离子的溶度积

金　属	乙基黄原酸盐	溶度积	金　属	乙基黄原酸盐	溶度积
Fe	FeX_2	8×10^{-8}	Au	AuX_3	6×10^{-30}
Ag	AgX_2	8.5×10^{-19}	Pd	PdX_2	3×10^{-43}
Cu	CuX_2	5×10^{-20}			

可用于从银电解液中沉淀铂、钯。例如:80 ~ 85℃,银电解液中(Pt0.092 g/L、Pd0.42 g/L)加入理论量 110% 的丁基黄药,pH = 0.5 ~ 1,强烈搅拌 1 h,铂、钯沉淀率达 99%,银沉淀率小于 2.3%。Ag、Pd(微量 Pt)硝酸溶液可用丁基黄药(m(药):m(钯) = 3.5:1,工业黄药的有效成分近 82% 左右)沉淀钯。主要步骤为:黄药稀释至 1%,70 ~ 80℃,搅拌下缓慢加入以避免夹带 Ag、Cu 等;反应后静置 24 h,过滤;沉淀用王水溶解、浓缩、铵化、氨溶、酸化提纯,水合肼还原得到钯粉(纯度 99.0%),回收率大于 95%。含钯、铂的各种溶液(盐酸、硫酸、硝酸介质或氨、亚硝酸盐溶液)都可用黄药沉淀法提取钯和(或)铂,盐酸介质中还可用于分离铂、钯。工业黄药价廉易得,沉淀钯完全,但在溶液呈酸性时黄药易分解,有难闻的臭味逸出。

54.5.2.4　硫氮九号沉淀

硫氮九号[$(C_2H_5)_2NCSSNa\cdot3H_2O$](工业品有效成分 80% ~ 90%)体积分数为 5% ~ 30% 的水溶液,室温、不断搅拌下加到酸度为 0.01 ~ 0.1 mol/L(HCl 或 HCl 和 H_2SO_4 混酸)含 Ir、Cu、Ni、Co 的溶液中,使贱金属沉淀。回收铱时,为减少铱沉淀,按理论量加入试剂;提纯时为使杂质沉淀更完全,可过量 5% ~ 10%,Cu、Ni、Co 立即沉淀,如果 Zn、Pb、Sn、Cr、Fe 离子共存时,将同时(铁为大部分)被分离。此反应快、沉淀颗粒疏松,易于过滤和洗涤,铱回收率大于 99%,Cu、Ni、Co 一次除去率 98% ~ 99%。提纯铱时,可反复操作 1 ~ 2 次。适宜的溶液成分范围为:Ir0.0x% ~ x%,Cu、Ni、Co0.0x% ~ xx%;也适用于铑的回收。

54.5.2.5　还原沉淀

常用还原剂有低价金属及酸根离子,较强的还原剂如水合肼、硼氢化钠等可以比较彻底地还原铂族金属。例如:乙酸根离子($HCOO^-$)可以沉淀铂和钯,并已用于从金电解精炼的废电解液中分离出金和铂族金属。

含铂溶液用氢氧化钠调至 pH = 10,加入水合肼,使 Pt^{2+} 还原成金属铂,以黑色粉状沉淀析出,抽滤,洗至无色近中性,铂还原、析出率大于 99.8%。

氯铂酸铵溶液如果使用硼氢化钠还原,将比使用水合肼还原更彻底(常规鉴定滤液中无铂),且铂颗粒较粗大,易滤,是富集铂的有效而简单的方法。用丁二酮肟沉淀钯,虽有很好的专属性,但对溶液酸度有所要求,主要是试剂价格太贵,工业上难以使用。

54.5.3 离子交换和萃取法

54.5.3.1 离子交换

A 离子交换树脂

铂族金属在氯化物溶液中多为$[MCl_x]^{n-}$形式的稳定配合物,可用离子交换树脂回收。例如:D-992 离子交换树脂是一种新型大孔多胺类树脂,用于处理铂质量浓度 173 mg/L 的废催化剂溶液,吸附率为97.7%(流出液 Pt 质量浓度 3.98 mg/L)。P951 树脂可从1.0 mol/L HCl 介质中定量萃取铂,并与 Cu、Ni、Fe、Pb 等阳离子形态的贱金属分离,吸附的铂可用少量 20% $HClO_4$ 完全洗脱。

氯化镍和硫脲存在时,可用无机离子交换剂(钾-镍(Ⅱ)铁(Ⅱ)氰酸盐-氧化硅(Ⅳ))从 Pd 质量浓度 0.2 g/L 的溶液中回收钯,吸附容量可达 142 mg/g,盐酸溶液解吸率 98%,洗出液中平均 Pd 质量浓度 2 g/L(最高 3 g/L)。

还原性树脂(如 Amborane345(母体中带有 BH_3^+))对贵金属有较高的吸附容量,可焚烧树脂回收贵金属。

B 螯合树脂

R410 螯合阴离子树脂可从含 Pt、Pd、Rh 和 Ir 的多组元合金废料浸出液中选择性地分离各贵金属及贵、贱金属。Pt、Pd、Ir 的分配系数很高(如 1 mol/L HCl 中,$PtCl_6^{2-}$ 分配系数高达 600),而铑及贱金属则较低。若控制溶液的浓度和 pH 值,可使 $RhCl_6^{2+}$ 几乎不被树脂吸附,而 $PtCl_6^{2-}$、$PdCl_6^{2-}$、$IrCl_6^{2-}$ 均能有效地吸附,从而使 Rh 与 Pt、Pd、Ir 分离。

含氮螯合树脂,如聚乙烯乙酰胺螯合树脂可从 HCl 溶液中(pH = 0 ~ 3)选择性吸附 $AuCl_4^-$、$PtCl_6^{2-}$、$IrCl_6^{2-}$、$PdCl_6^{2-}$ 而不吸附贱金属,吸附容量(mg/g):Au314、Pd82;Au、Pd 可用 5% 硫脲溶液洗脱,而 Ir、Pt 难洗脱。聚丙烯腈-氨基硫脲树脂,对 Rh^{3+}、Ru^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+} 的吸附容量分别为:82.7,239.7,7430,8417.0 mg/g(树脂),分配系数 $1.30 \times 10^4 \sim 4.07 \times 10^5$ mL/g;在常见金属存在下,较宽的酸度范围内对 Rh^{3+}、Ru^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+} 有出色的选择性。刚果红离子缔合负载树脂分离 Rh、Ir、Pt、Pd、Au,贵金属回收率大于 95%。

4-氨基-三氮唑为功能基的新型螯合树脂(PTZ、PCTZ)饱和吸附容量(mg/g)分别为:Au^{3+} 351(PTZ)、202(PCTZ);Pd^{2+} 143(PTZ)、98(PCTZ);Pt^{4+} 180(PTZ)、108(PCTZ)。盐酸浓度(0.1 ~ 5.0 mol/L)不影响 Au^{3+} 的定量吸附,而 Pd^{2+}、Pt^{4+} 吸附率则随盐酸浓度增加而下降(Pt^{4+} 下降更快)。

巯基胺型螯合树脂对金、钯、银有高的吸附容量(g(金属)/g(树脂))和吸附率,分别为:Ag0.5 ~ 0.6;Au1.0 ~ 1.1,98% ~ 99.5%(pH = 1 ~ 6);Pd0.24 ~ 0.45,98% ~ 99.5%(pH = 1 ~ 6)。从电镀废液(1 ~ 5 mol/L HCl)中回收金、钯,吸附率为:Pd 大于 99%、Au 大于 95%,不吸附贱金属。

C 萃淋树脂

如硫醚型萃淋树脂,一定酸度下对 Pd^{2+} 200 mg/L 的溶液进行吸附,吸附率 98.6%,可用硫脲完全洗脱;N235 萃淋树脂可从低质量浓度的铂溶液中吸附铂;用工业氧膦类萃取剂固化所得萃淋树脂 CL-5401,在酸度为 0.1 ~ 7 mol/L 时,Au、Pt、Pd 吸萃率大于 99%,Ir^{4+} 大于 98%,铑吸萃率很低,贱金属 Cu、Ni 等不吸萃,Fe 部分吸萃,但可淋洗除去,特别适用于

从大量贱金属中回收贵金属；DBC 萃淋树脂吸萃 Pd^{2+}，酸度 1 ~ 4 mol/L，吸萃率大于 90%（为了分离贱金属，酸度小于 2 mol/L），用 2% 硫脲解吸。

54.5.3.2　萃取

铂族金属的萃取研究很多，新萃取剂和萃取新体系的研究、开发不断取得新进展，但能用于从溶液中回收低含量铂族金属的还较少见。以已进行大量研究的钯为例，可看出各种萃取剂的优良特性及其不足：

（1）中性萃取剂中，亚砜比相应的硫醚抗氧化能力强，萃取快，容量高，无臭味，应用范围广。硫醚萃取能力强，选择性好，但萃取慢，只能间隙操作，且更易氧化，略具臭味。

（2）酸性萃取剂价廉，但水溶性高，萃取时损失严重，且钯、铂共萃。

（3）胺类萃取剂对钯萃取能力强，选择性好，萃取速度快。但伯、仲、叔胺盐萃取剂，反萃困难，甚至很高浓度的盐酸也难反萃。

（4）螯合萃取剂有高的分配比和选择性，但价格较贵，且相平衡时间较长，需加入加速剂（如三辛胺类），只宜在弱酸性溶液中萃取。反萃钯较困难，制得纯金属的周期较长。

（5）协同萃取剂，季铵盐与硫醚、羟肟和酸性萃取剂等配合，可起相传递催化剂作用，加速了反应速率，但也增加萃取成本。

因此，选择优良、价廉的钯萃取剂，探索高效的协同萃取剂仍是今后需要研究的工作。

硫醚可萃取 Au、Pt、Pd、Ag、Hg 等少数金属；较低酸度下，基本不萃取 Cu、Ni、Co、Fe、Pt、Ir、Rh，高酸度时少量 Fe 可被萃取。Au、Ag 萃取 1 min 可达平衡，Pd 在氯化物介质中需 20 min，可利用此特性分离 Au、Pd；二异辛基硫醚是钯的有效萃取剂（萃取容量可达 70 g/L），可用于 Pd、Ir 合金分离，有机相中的钯可用氨水反萃，水合肼还原得到 99.95% 纯钯粉；用二异辛基硫醚制得的二异辛基亚砜可与煤油任意混合，对各种酸度 HCl 介质中的 Au、Pd 和酸度大于 3.5 mol/L 的 Pt、Ir 有很强的萃取能力，氯离子浓度较高时对 Rh 也有一定萃取能力，已用于从废重整催化剂 $HCl + H_2O_2$ 浸出液中回收 Pt。

54.5.3.3　液膜法提取铂族金属

液膜分离技术（1968 年提出）综合了固体膜分离法和溶剂萃取法的特点，融萃取、反萃于一体，克服了电渗析、反渗透膜、超滤膜的一些缺点；与固体膜分离方法相比较，液膜具有传质速度快，选择性高，分离效率高，浓缩倍数高，操作更为简单等特点，特别适用于低浓度溶液的处理。其研究与应用已日益受到人们的重视，目前研究较多的是钯。

液膜分离技术按其结构类型和操作方式，分为乳状液膜和支撑液膜。例如：（1）用于从水溶液中提取金属的乳状液膜，由载体、膜溶剂、表面活性剂组成膜相。流动载体对选择性和通量起决定作用；膜溶剂需具有一定的黏度以保持膜的机械强度；表面活性剂含亲水基和疏水基，主要用于稳定膜形，固定油水界面。其工艺原则流程见图 54-46。（2）支撑液膜由支撑体和膜相组成。以载体（萃取剂）和稀释剂组成膜相，并主要由载体性质决定分离效率。支撑液膜的有机试剂耗量比乳化液膜小得多；支撑体微孔材料的性能对支撑液膜分离效率影响很大，常选用微孔聚丙烯、聚乙烯等材料；支撑液膜的有效传质面积比乳状液膜小、传质速率低，但无需破乳，膜溶液易补充，操作简便，其工艺原则流程见图 54-47。

以 N503（酰胺类萃取剂）为载体提取 Pd^{2+}。膜相：3% N503、2% 兰 113A（表面活性剂）及煤油；内相 0.2 mol/L EDTA、pH = 5.5，油内比 2；外相 pH = 2.0。Pd^{2+} 质量浓度 20 ~ 80 mg/L 时，提取率均大于 98%。

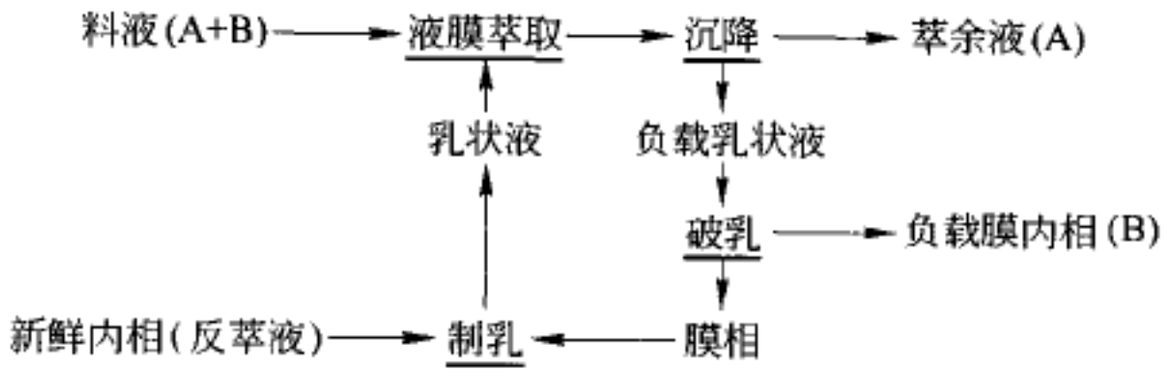


图 54-46 乳状液膜工艺流程

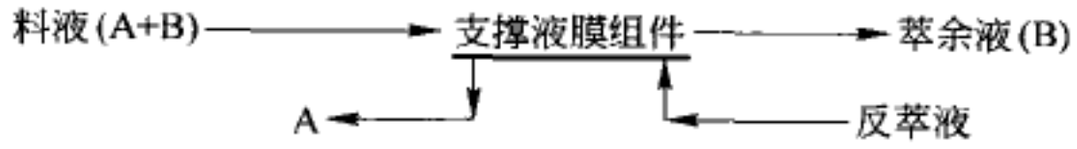


图 54-47 支撑液膜分离工艺流程

以体积分数6% ~10%的DOAA(N,N-二仲辛基乙酰胺)作流动载体;3% ~6%表面活性剂 N205 使液膜体系稳定,传递 Pd^{2+} 速率快,且破乳容易;外相以酸度 0.1 ~3.5 mol/L HNO_3 最优;内相则以硫脲效果较好,在稀 HNO_3(0.15 mol/L)中,硫脲为:4%,5%,6%,7%,8%时,钯提取率分别为:96.93%,98.84%,99.0%,99.0%,99.0%;油内比为 1,Pd^{2+} 提取率最高,液膜稳定性好、破乳操作也容易;乳水比以 40∶500 为宜;膜溶剂用磺化煤油时 Pd^{2+} 迁移富集率最高,且膜相稳定、与料液(试剂)易分层;高压静电破乳率大于 99.5%。在上述条件下,处理废催化剂、阳极泥、含钯矿物等不同物料,Pd^{2+} 提取率均大于 98%。

双功能表面活性剂既作乳化剂又作载体,制成乳状液膜分离 Pt、Pd。用TNOA-Span80 - 煤油液膜从料液中提取 Pt,膜内相为 $NaBH_4$ - NaOH,可获得超微铂单晶颗粒。

支撑液膜提取料液中的铂族金属也有一些报道。例如:在十二烷中用十二醇修饰 Aliquat336(氯化三辛基甲胺 $R_3RN^+Cl^-$),从盐酸介质中萃取 Pt^{4+};以 Kelex100 为载体的支撑液膜,溶剂煤油,添加剂十三醇,料液和洗脱液浓度分别为 2.5,0.1 mol/L HCl,用于 Rh 的分离;三辛胺(TOA) - 煤油在盐酸介质中萃取贵金属的能力为:$Au^{3+} > Pd^{2+}$、Pt^{4+}、$Ir^{4+} > Ir^{3+}$、Ru^{6+},通过 TOA 液膜 Au^{3+}、Pt^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+} 从稀盐酸料液进入 $HClO_4$ 或 HNO_3 溶液,富集倍数高。

虽然液膜法具有从低含量溶液中富集、回收贵金属的众多优点和诱人的实用前景,但在工业上应用还有一系列问题需要解决。

54.5.4 吸附法

54.5.4.1 活性炭

活性炭对铂族金属有一定的吸附能力,但容量不大,选择性不高,经处理可显著改善。

A 硝酸氧化

加拿大曾用活性炭过滤器使银电解液中的铂、钯降至 10^{-4} g/L。活性炭经硝酸氧化后(0.370 ~0.175 mm(40 ~80 目),1∶1 工业硝酸,液固比为 10,90 ~95℃,约 6 ~12 h)可吸附回收 94%铂、98.4%钯,溶液中铂、钯降至小于 10^{-4}g/L。吸附条件为:pH = 1.5 ~1.8(即游离硝酸 1 ~2 g/L)、15 g(炭)/L(溶液)、搅拌吸附 0.5 h;2 mol/L HNO_3 解吸,解吸率:Pt90%、Pd98%。离子交换柱吸附,1∶1 HNO_3 解吸,蒸馏水洗至中性,即可再用于吸附。吸附次序为:$Ag^+ < Cu^{2+} < Pb^{2+} < Pd^{2+} < Bi^{3+} < Fe^{3+} < Pt^{4+}$,吸附 Pt、Pd 时,还将吸附 Bi^{3+}、Fe^{3+} 而对电解液有净化作用。

B　负载硫脲

活性炭表面覆盖硫脲后，可从复杂溶液中选择性回收铂族金属。例如：负载硫脲活性炭处理贵贱金属质量比 $m(Pt+Pd+Au):m(Cu+Fe+Ni)=1:4.2$ 的氯化液，吸附后溶液中贵金属质量浓度小于 0.4 mg/L，Pt、Pd、Au 吸附率大于 95%。活性炭灼烧、王水溶解，贵贱金属质量比提高至 90，富集约 380 倍。

活性炭负载硫脲后对贵金属的吸附能力和吸附容量都显著增加，每克负载硫脲活性炭对单元素的吸附容量（常温）为：Au600 mg、Pt80 mg、Pd86 mg，加热时金可高达 1012 mg。负载硫脲条件为：活性炭粒度 0.370～0.175 mm（40～80 目）、50 g（硫脲）/100 mL、60℃、搅拌 2 h，过滤、蒸馏水洗涤。在大量存在 Cu、Fe、Ni 等离子的氯化液中，选择性吸附贵金属顺序为：Au > Pt > Pd > Rh > Ir。吸附条件：80℃、2 h。残液中 Au、Pt、Pd 质量浓度为 0.0x mg/L，吸附总量高达 1038 mg/g（炭），精矿品位大于 90%。曾用于处理镍、铜阳极泥氯化液，其吸附率为：金大于 99%、Pt 大于 90%、Pd 大于 95%。扩大试验用铜阳极泥氯化液，其成分为：Au0.95 g/L、Pt0.005 g/L、Pd0.009 g/L、Cu4.01 g/L、Ni0.019 g/L、Fe0.0074 g/L、As0.18 g/L、Bi0.016 g/L、Se0.18 g/L；80℃ 搅拌吸附 4 h，过滤，马弗炉灼烧、王水溶解，溶液成分为：Au55.32 g/L、Pt0.295 g/L、Pd0.54 g/L、Cu0.59 g/L、Fe0.0093 g/L、Ni0.022 g/L；贵贱金属质量比从 1∶5.6 提高到 1∶0.011，富集 509 倍，贵金属精矿品位达 97.4%；吸附容量（mg/g（炭））为：Au696、Pt3.4、Pd6.2；残液中 Au、Pt、Pd 质量浓度均小于 0.0x mg/L。仲辛醇从铜阳极泥氯化液中萃取金后，残液可用负载硫脲活性炭吸附剩下的 Pt、Pd 和少量残金，使吸附残液达到废弃程度，精矿品位 56.8%、每克炭吸附容量 55.6 mg。

C　负载官能团

活性炭表面复以官能团能强化对铂族金属的吸附及选择能力。例如：（1）Dim116 活性炭。氨 400℃ 活化，负载肟基为主的官能团，能强烈吸附钯。（2）TU60 活性炭。NaOH320℃ 活化，负载羟基为主的官能团，可强烈吸附铂、钯。这两种活性炭对贱金属的吸附作用都很弱。氯化、氰化两种溶液，先用 Dim116 炭吸附钯（pH = 1.5～11、CN^- 质量浓度小于 0.5 g/L 或 Cl^- 质量浓度小于 0.5 g/L）；再用 TU60 炭吸附铂（pH = 2～11，CN^- 质量浓度小于 0.5 g/L 或 Cl^- 质量浓度小于 50 g/L）。吸附前后溶液成分变化见表 54–12。氯化液中 Pt、Pd 吸附率大于 94%，分离系数 20∶1。吸附后，活性炭金属含量（g/kg（炭））分别为：Dim116，贱金属总量 0.102，Pd7.87、Pt0.082、Au0.22；TU60，贱金属总量 0.422，Pd0.680、Pt0.752、Au0.011。用于从贱金属溶液中分离铂、钯（贵贱金属质量比由 1/11 提高到 29.1/1）及铂、钯的粗分（Dim116 炭解吸液中 $m(Pd)/m(Pt)=63.65$ 倍，TU60 炭 $m(Pt)/m(Pd)=62.4$ 倍）。氰化液虽浓度较低，但钯回收率仍达 90%，质量浓度仅为 0.37 mg/L 的微量铂仍可回收 54%。

表 54–12　试验料液和吸附后残液的主要成分　（mg/L）

组　分	氯化液		氰化液	
	原　液	吸附残液	原　液	吸附残液
Au	1.03	0.03	0.03	0.03
Pt	2.82	0.12	0.37	0.17
Pd	29.3	0.83	3.33	0.33
Pb	1390	1360	307	317

续表 54-12

组 分	氯化液		氰化液	
	原 液	吸附残液	原 液	吸附残液
Cu	897	890	667	670
Bi	971	980		
Sb	460	460	13	12
总 H^+	1109	1109		
总 Cl^-	153360	153660	133	133
$KClO_3$	419	210		

D 紫外线照射

紫外线照射加速活性炭对 Pt、Pd 的吸附作用，是因发生光解作用生成初生态氢，能还原活性炭表面以及吸附在活性炭表面上的贵金属配合物，从而大大加速吸附作用，活性炭吸附的最大容量为：Pd 4.37×10^{-4} mol/g、Pt 2.6×10^{-5} mol/g。

54.5.4.2 天然物质吸附

羊毛、羽毛、兽蹄和角质等食品工业副产物是更经济的吸附剂。室温、pH = 2 ~ 3，吸附结果见表 54-13 和表 54-14。在一定条件下，鸡毛对 Au^{3+}、Pt^{4+}、Pd^{2+} 的吸附可分别达干质量的 17%、13% 和 13%，且比贵金属离子质量浓度高 100 倍，Na^+、Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{2+} 等不影响其吸附，主要起吸附作用的是动物纤维蛋白，它也存在于鸡蛋壳膜、羊毛和蚕丝中。一些植物材料亦可用于制备吸附剂。

表 54-13 天然物质吸附结果 I

	元 素	试液中/mg · L^{-1}	残液中/mg · L^{-1}	吸附率/%
猪毛吸附	Pt	200 ~ 400	21.0	90 ~ 95
	Pd	130	1.2	>99
	Rh	25	25	0

表 54-14 天然物质吸附结果 II

吸附剂材料	Pt 回收率/%	吸附容量/mg · g^{-1}
羊 毛	81	70.5
羽 毛	92	80.6
兽 蹄	90	85.7

54.5.4.3 无机吸附剂

无机吸附剂热稳定、耐辐射、机械强度大于颗粒活性炭，合成方法简单，在海水提金、铀等方面已有不少研究。其种类很多，如不溶盐（磷酸锆、钨酸锆、水合氧化锆、水合氧化钛）、杂多酸（亚铁氰酸锌、六氰铁酸钼、六氰钴铁酸钾）、新型沸石（A 型沸石）、黏土类（蒙脱土、高岭土等）。

为了提高吸附容量和对贵金属的选择性，合成了更为复杂和具有特殊性能的吸附剂，其中有的已和螯合树脂相似。可用于吸附铂族金属的有：

（1）聚苯胺从 0.1 ~ 10 mol/L HCl、LiCl、H_2SO_4 溶液中吸附 Pt、Pd、Ir、Au。

（2）含杂环胺基团的胺聚合物（如含吡唑的吸附剂）吸附 Pt^{4+}、Pd^{2+}、Rh^{3+}、Ru^{3+}、Ru^{4+}及 Au^{3+}的氯配合物离子。

（3）聚（N－氨基乙基）丙烯酸胺螯合纤维，pH＝3 时，痕量 Au^{3+}、Pt^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+}、Ru^{3+}、Rh^{3+}能被定量浓集；Au^{3+}、Pt^{4+}、Pd^{2+}、Ir^{4+}、Ru^{3+}用 5 mol/L HCl＋5% 硫脲洗脱，Rh^{3+}用 5% $KClO_3$ 定量洗脱，回收率 96% ～100%；吸附容量（mmol/g（吸附剂））：Au2.67、Pt1.45、Pd1.67、Ir0.80、Ru1.01、Rh1.11。

例如：（1）胺肟螯合纤维用于吸附 Pd、Au。（2）PVAAO－AAc 螯合纤维对 Pd 吸附率近 100%，每克干纤维饱和吸附容量 383.3 mg；Pd 质量浓度 15～150 μg/mL 时回收率 95.1%～99.3%；5% 硫脲＋0.10 mol/L 硝酸定量解吸。此纤维对 Pd 有很强的选择性，在 25℃、pH＝3 条件下，测定一些常见金属与钯的分离因数（α）见表 54-15。

表 54-15　一些常见金属与钯的分离因数

金 属 对	分离因数	金 属 对	分离因数
Pd/Cr	162	Pd/Sn	98
Pd/Mn	743	Pd/Pb	135
Pd/Fe	62	Pd/Ni	∞

目前，螯合吸附剂主要还是在分析领域中应用，对此在文献中已有较详细的论述。

苏联开发的 POLYORGS 型螯合吸附剂已用于分析复杂天然物料和工业材料中的贵金属，以及富集天然水、海水、污水和工业溶液中的微量贵金属。

螯合吸附剂在贵金属提取、回收工业领域中应用，还须要进行大量的研究工作。

54.5.4.4　微生物吸附

发现微生物吸附金属已有 40 多年的历史，其中某些成果已开始具有应用价值。例如：（1）XP05 菌体，在 pH＝1.98～2.01，Pt^{4+}质量浓度 111.76 mg/L、菌体质量浓度 2 g/L、30℃吸附 60 min，吸附率 61.3%，每克菌体吸附量 35.67 mg（Pt）。（2）巨大芽孢杆菌（D01），在 30℃、pH＝3.5、贵金属离子质量浓度 100 mg/L 时，吸附 2 h，吸附率分别为：Au99.5%、Ag98.1%、Pt87.1%、Pd93.2%、Rh25.2%，每克干菌体 Pt^{4+}饱和吸附量为 94.3mg。（3）地衣芽孢杆菌（R08）回收钯，菌体质量浓度 0.8～1.6 g/L、Pd^{2+}（$PdCl_2$）30～300 mg/L、5～60℃、pH＝2.0～3.5、振荡 30～60 min，用孔径 0.22 μm 的滤膜过滤 Pd^{2+}－菌体作用液，吸附 Pd^{2+}的菌体室温放置 18～36 h 后，550～800℃灼烧 1.5～3 h 回收钯，Pd^{2+}吸附率可达 99%。

利用微生物回收微量铂族金属，有原材料丰富、成本低、吸附速度快、选择性好、吸附容量大等特点。将它与固定化技术相结合，更可充分发挥固定化的低成本、可重复使用、易于控制等特点，将在工业上具有一定的应用前景。

参 考 文 献

[1] 谭庆麟，阙振寰．铂族金属[M]．北京：冶金工业出版社，1990.

[2] 黎鼎鑫，王永录．贵金属提取与精炼[M]．长沙：中南工业大学出版社，1991.

[3] 孙戬．金银冶金[M]．北京：冶金工业出版社，1986.

[4] 王永录，刘正华．金、银及铂族金属再生回收[M]．长沙：中南大学出版社，2005.

[5] 黄金矿业服务有限公司．黄金年鉴 2006［M］．北京：中国黄金集团公司和世界黄金协会合作出

版,2006.
[6] 世界白银协会. 世界白银年鉴2005 [M]. 北京:中国五矿化工进出口商会,2005.
[7] 孙幼平. 中国白银工业发展现状及未来前景[C]//第四届中国国际白银年会论文集. 云南丽江,2005:18~21.
[8] Johnson Matthey. Platinum1994—2008[M]. 1994~2008.
[9] 黄金矿业服务有限公司. 铂钯年鉴2005 [M]. 北京:黄金经济发展研究中心编译出版,2005.
[10] 国土资源部信息中心. 世界矿产资源年评1999—2004[M]. 北京:地质出版社,2001—2005.
[11] 赵怀志,王永录. 金属材料[M]//中国冶金百科全书编委会. 中国冶金百科全书. 北京:冶金工业出版社,2001.
[12] 黎鼎鑫. 贵金属材料学[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1991.
[13] 中国有色金属工业企业管理协会金银委员会译. 世界白银资源生产及供需情况[R]. 1997.
[14] И Н 普拉克辛. 取样与试金分析[M]. 夏广智译. 北京:冶金工业出版社,1959.
[15] 赵敏政. 有色金属工业分析丛书——贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1997.
[16] 巩春龙. 置换法从废定影液中提取银的工艺研究[J]. 黄金,1998,19(7):51~52.
[17] 彭光晶. 从含银废料中回收银[J]. 再生资源研究,1994(9):19~22.
[18] 罗人明,任宏强,陈天培. 内电解白银回收器:中国,88203603U[P]. 1988-02-24.
[19] 高维岳. 回收白银的新技术[J]. 中国物资再生,1992(4):13.
[20] 张东山,高维岳,高如品. 白银回收罐:中国,86208169U[P]. 1986-10-23.
[21] 张东山,高维岳,高如品. 白银回收桶用还原介质:中国,89105073[P]. 1989-05-05.
[22] 韩书广. 废定影液中银的再生[J]. 有色金属:冶炼部分,1993(5):20~21.
[23] 孙粹明. 从含银废液中回收银[J]. 贵金属,1990,11(4):44~45.
[24] 章道昆. 多种废液、废料中回收银[J]. 云南冶金,1990(5):55~56.
[25] 李华昌,周春山,符斌. 铂族金属离子交换与吸附分离新进展[J]. 有色金属:冶炼部分,2000(3):32~35,43.
[26] 邱金德,赵冬梅. 含银废液回收银工艺及其装置:中国,88103130.5[P]. 1988-05-24.
[27] 沃尔特·斯·亨查克. 金属回收室:中国,86102510[P]. 1986-08-28.
[28] R B 卡尔,J E 马图森,D M 蒂蒙斯,等. 照相加工系统与该加工系统的处理液供料盒:中国,02104998.X[P]. 2002-03-29.
[29] 于君杰. 硫化法从废定影液中回收银[J]. 金属再生,1989(1):30~31.
[30] 薛允连. 高温铁还原法从废液中提银[J]. 适用技术市场,1991 (12):17~18.
[31] 吴国元. 废感光材料中银的提取及其他有用物质的再利用[J]. 感光材料,1994(4):9~13,25.
[32] 伊贺久矩. 用SBH($NaBH_4$)回收贵金属[J]. 郭光新译. 贵金属,1985,6(4):55~58,12.
[33] 杨丙雨. 四氢硼酸钠及其在贵金属分析中的应用[J]. 贵金属,1986,7(4):65~75.
[34] 江国红. 用有机酸[$Ar(OH)_3COOH$]从废定影液中回收银[J]. 湿法冶金,2001,20(2):88~91.
[35] 吴佩英. 从影片厂污水泥渣中回收银[J]. 有色金属:冶炼部分,1989(3):20~21.
[36] M A Rabah. 从彩色照相废液中回收银[J]. 刘北林译. 湿法冶金,1990(4):40~44.
[37] 李惠琳,任至立. 胶片洗印定影液再生兼回收银装置:中国,89214763.6[P]. 1989-08-08.
[38] N Sathaiyan,李海涛. 从摄影工艺废料中回收银[J]. 国外稀有金属,1991(4):22~26.
[39] 王思伟. 一种电解白银回收机:中国,87206062U[P]. 1987-03-31.
[40] 盛万方. 快速白银回收机:中国,87216699U[P]. 1987-12-19.
[41] 吴百中. 白银回收药液再生机:中国,97215933.9[P]. 1997-05-20.
[42] 袁成杰,刘光华. 废定影液白银回收装置:中国,86206837U[P]. 1986-09-08.
[43] 肖养田. 白银回收几法[J]. 化学世界,2000(2):110~111.

[44] 刘胜军. 彩色扩印药液再生利用的方法:中国,88105325.2[P]. 1988-08-11.
[45] 杨茂才,刘正华,周杨霁. 含微量卤化银废水中回收银的工艺[J]. 贵金属,1997,18(3):23~27.
[46] 杨茂才,刘正华,周杨霁. 一种微量银废液回收银的方法:中国,93114829.4[P]. 1993-11-18.
[47] 朱锡海,区朝辉,孔宪样. 电影胶片冲洗水中银的提取方法及装置:中国,86100283[P]. 1986-01-18.
[48] 孙士俊,高万臣,田宝兰,等. 电影胶片洗印厂污水中银的回收方法及装置:中国,90100043.4[P]. 1990-01-09.
[49] 李惠琳. 胶片洗印水洗水中痕量银回收方法:中国,89104616.X[P]. 1989-07-11.
[50] 杨遇春. 银的二次资源及再生方法[J]. 中国资源综合利用,2001(7):16~20.
[51] 梁慧,陈念慈. 从含银感光材料中回收银[J]. 有色金属:冶炼部分,1992(5):28~30,27.
[52] 申容儒,白公连. 中频感应电炉熔炼含银感光材料[J]. 黄金,1995,16(9):39~43.
[53] 刘正华,孙萼庭,高清懿. 从废X光感光胶片中回收银[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1986.
[54] 刘正华,吴国元,杨茂才. 从固相感光材料回收银的方法:中国,95119806.8[P]. 1995-11-20.
[55] 彭邦文. 感光材料脱膜处理方法:中国,00112489.7[P]. 2000-08-28.
[56] 吴国元,刘正华. 从固相感光材料中回收银新工艺的研究[J]. 黄金,1997,18(10):39~43.
[57] 黄克勤. 照相纸边湿法处理综合回收研究[J]. 中国资源综合利用,2001(7):28~29.
[58] 刘正华,杨茂才. 由废彩色感光材料回收银的方法:中国,90108112.4[P]. 1990-09-29.
[59] 闫应科,刘增芳,董蔚. AgCu28废合金回收利用新工艺[J]. 有色金属,2002,54(增刊):146~147.
[60] 阎晓玲,孙宝莲. 由银铜合金废料生产试剂硝酸银[J]. 有色金属,2002,54(增刊):152~153.
[61] 蒋志建. 从56AgCuZnSn废料中提取银[J]. 有色金属与稀土应用,2002(1):8~12.
[62] 张林震,朱骥,董学锋. 从钯银金镍合金废料中再生提纯钯[J]. 贵金属,1981,2(1):22~25.
[63] 吴瑞林. 电化溶解法在贵金属分析中的应用[J]. 贵金属,1986,7(1):50~57.
[64] 聂晓军,陈庆邦,李明健. 电解法回收Ag-W合金中的银[J]. 贵金属,1999,20(4):27~30.
[65] 李德俊译. 银铜系合金的火法分离方法[J]. 黄金,1989,(1):52~54.
[66] 刘学刚,李德俊. 从废银/沸石催化剂中回收银[J]. 黄金,1991,12(4):33~35.
[67] 郭平,赵兴华. 从含银的废催化剂中回收白银[J]. 黄金,1999,20(7):35~37.
[68] 李富荣,郑远东. 从废银催化剂中回收银的工艺试验[J]. 中国资源综合利用,2001(9):10~11.
[69] 郭鹤桐. 电镀工艺学[M]. 天津:天津科学技术出版社,1985.
[70] 谢长锦,周兴中. 层状复合材料中银的选择性回收工艺研究[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1985.
[71] О Г Громов. 从含银废料中提取银[J]. 杨家驹译. 国外锡工业,1999,27(4):40~42.
[72] 潘诚,谢长锦,王永录,等. 硝硫混酸与Ag、Cu的反应——(Ⅰ)硝硫混酸与AgCu反应的机理研究[C]//云南省有色金属学会第一届年会论文. 昆明,1987.
[73] 阙振寰,王永录,谢长锦,等. 硝硫混酸与Ag、Cu反应的动力学[J]. 贵金属,1991,12(4):9~15.
[74] 邵建华. 银镜生产中含银废料的收集与再生[J]. 有色金属:冶炼部分,1992(2):14~15.
[75] 蔡建敏. 双金属银铜复合边角料分离回收法:中国,86106560[P]. 1986-10-02.
[76] 赵建国. 从复合材料中分离和回收银或银合金的新工艺:中国,86108721[P]. 1986-12-15.
[77] 金和玉译. 从电子废料回收贵金属[J]. 金属再生,1991(4):20~22.
[78] 李根铭. 废旧电路板专用破碎设备:中国,02247015.8[P]. 2002-07-28.
[79] 汪劲松,段广洪,刘学平,等. 从富含铜的电子废料中回收金属和非金属材料的工艺:中国,02121434.4[P]. 2002-06-21.
[80] K Gloe. 电子废料特别是厚膜涂层工艺废品中贵金属的回收[J]. 张晓飞译. 广西冶金,1991(3):53~59.
[81] 周全法,朱雯. 废电脑及其配件中金的回收[J]. 中国资源综合利用,2003(7):31~35.

[82] 丁炎星. 从银氧化镉材料中提取银镉合金的方法:中国,88105571[P]. 1988-09-07.
[83] 张国庆,李森吉,戴清智. 用熔融态锡金属回收处理印刷电路板的方法及其装置:中国,98101834.3[P]. 1998-05-06.
[84] 胡天觉,曾光明. 从家用电器废物中回收贵金属[J]. 中国资源综合利用,2001(7):12~15.
[85] 武军,李辉. 废电路板中钯、银的回收[J]. 有色矿冶,1999(3):48~49.
[86] 蔡定建. 从废银胶及其渣中再生纯银粉[J]. 金属再生,1991(6):25~26.
[87] 黄天增,杨勇. 选冶法处理含金银废砖[J]. 湿法冶金,1997(4):27~36.
[88] 吉田卓司. 贵金属的回收[J]. 朱建国译. 有色金属与稀土应用,1995(2):18~24.
[89] 林桂燕,姚洪. 从废电子元件提钯后的残渣中提取银[J]. 中国物资再生,1998(3):7~9.
[90] 李仕庆. 银渣回收银的试验研究[J]. 有色冶炼,2000,29(4):29~30.
[91] 吴小可,曹海洋. 由含铅银废料中提取高纯度银珠的生产方法:中国,02111293.2[P]. 2002-04-09.
[92] 于伟,文爱海,王雪军,等. 一种粗金或合金快速溶解及提纯方法:中国,02102751.X[P]. 2002-01-23.
[93] 骆冠瑜. 含金废料中金的提纯[J]. 广州化工,1996,24(3):35~36.
[94] 中南矿冶学院冶金研究室. 氯化冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,1978.
[95] 黄明珍. 电化溶解法分离和提纯金铂合金[J]. 金属再生,1990(1):26~28.
[96] 刘青海,邓思忠,邓欣成. 一种从废料中回收金的简易方法:中国,94109137.6[P]. 1994-08-28.
[97] 乌大年. 一种化学和电解回收提取黄金的方法:中国,95110534.5[P]. 1995-07-06.
[98] 曹永吉. 关于用碘法回收金的探讨[J]. 贵金属,1989,10(3):8~12.
[99] 戴永年,罗文洲,杨斌,等. 真空蒸馏提锌和富集稀贵金属法:中国,97101388.8[P]. 1997-02-28.
[100] 何福煦,付群英,卢宜源. 废镀金电子元件的细菌脱镀[R]. 长沙:中南工业大学,1984.
[101] 张方宇. 从贴金废料中回收金的新方法[J]. 中国物资再生,1999(5):9~10.
[102] 郑穗华,陈庆邦. 从电解废液中回收金的研究[J]. 中国物资再生,1997(8):8~9.
[103] 薛志成. 从含金废液中提取金[J]. 今日科技,1997,18(4):11.
[104] 刘金宝,于辉芝. 从湿法冶炼废水中回收金[J]. 黄金,2002,23(10):43~45.
[105] 李家明. 水合联胺在贵金属回收中的应用[J]. 中国物资再生,1997(8):18~19.
[106] 张汉民. 用 Vensil/SBH 回收贵金属[J]. 中国物资再生,1992(10):5~8.
[107] 刘坚志. 从废水中回收黄金(二)[J]. 再生资源研究,1993(7):21~22.
[108] 窦广元. 一种从含金王水中提取金的方法:中国,86106293A[P]. 1986-09-17.
[109] 王建英,周银东. 从金电解废液中提取铂钯[J]. 江苏冶金,1999(4):11~12.
[110] 杨立,陈刚. 碳纤维电解提金工艺的推广应用及评价[J]. 沈阳黄金学院学报,1992(4):81~88.
[111] E Avci. 从水溶液电解回收金[J]. 卢尚文译. 南方冶院科技,1989(3):47~49.
[112] 邵铁生,柯维安. 含贵金属废水回收处理装置:中国,85203738U[P]. 1985-09-10.
[113] 周汉兴. 流态化电解回收金装置:中国,99201216.3[P]. 1999-02-02.
[114] 孙惠茹,黄瑞光. 电镀废水资源化:中国,01119844.3[P]. 2001-06-29.
[115] 杨柄坤. 固定床粒状阴极反应器镀银漂洗水银回收方法、设备及用途:中国,85108249A[P]. 1985-11-14.
[116] 卓世达,张宗义. 从稀溶液中电解回收铜或银的装置:中国,89203235.9[P]. 1986-03-25.
[117] 张文平,卢学民. 化学耗氧量废液中金属银回收仪:中国,96229302.4[P]. 1996-02-13.
[118] 丁平, 许义林,杨晓勤,等. 板框式固定床电极电解槽及其工业应用:中国,93112449.2[P]. 1993-05-31.
[119] 贵金属研究所铂网组. 废铂触媒网的再生提纯和扩大试验[J]. 贵金属冶金,1974(3-4):

17 ~23.
[120] 李传祚. 分离钯合金为原料制取氯化钯试剂工艺探讨[J]. 有色矿冶,1992(2):32 ~34.
[121] 杨晓霞,董蔚,闫应科,等. 银铜钯合金中钯的回收工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程,2001,30(3):203 ~204.
[122] 贵金属研究所铂网组. 废铂触媒网中铂、钯、铑的分离及提纯[J]. 贵金属冶金,1974 (3 ~4):24 ~30.
[123] 徐学章. 铂铑合金提纯技术及减少铑的损耗措施[J]. 中国物资再生,1997 (11):5 ~6.
[124] 石汝清,马英麟. 贵金属铂铑的回收提纯及应用[J]. 有色金属与稀土应用,1991(3):11 ~14.
[125] 曹欣改,金惠华,王奎一. 铂铑合金分离方法浅析[J]. 有色矿冶,1990(1):57 ~60.
[126] 白素云, 孟凡明. 用萃取法从 Pt - Rh 废料中分离铂的生产工艺[J]. 沈阳黄金学院学报,1990(2):63 ~67.
[127] 白素云,涂音. 萃取分离 Pt - Rh 的生产工艺及热力学分析[J]. 有色矿冶,1990(5):31 ~35.
[128] 郑远东. 用 R410 树脂分离多元组分的废 Pt - Rh 合金[J]. 中国物资再生,1999(9):6 ~8.
[129] 康俊峰. 铂金首饰磨屑的处理[J]. 有色矿冶,2002,18(6):24 ~25.
[130] 冶金工业部贵金属研究所五室. 钯铱合金废料分离提纯新工艺[J]. 贵金属,1978(3):30 ~33.
[131] 冶金工业部贵金属研究所五室. 铂铱合金废料的再生提纯新工艺[J]. 贵金属,1978(1):15 ~21.
[132] 徐泽济,谭昌蓉. 铱铑合金废料再生处理工艺试验[J]. 贵金属,1981,2(1):18 ~21.
[133] 李富荣. 铂铱合金的分离与提纯[J]. 中国资源综合利用,2001(8):12 ~14.
[134] 钱东强,余建民,刘时杰,等. 贵金属的存在状态与溶解技术[J]. 贵金属,1997,18(1):40 ~43.
[135] 白中育,顾宝龙,金美荣. 粗铑及含铑量高的合金废料的溶解与提纯方法:中国,87105623.2[P]. 1987 -08 -13.
[136] 章爱铀译. 从硬金属废料中回收铱的工艺[J]. 金属再生,1991(5):23 ~25.
[137] 王镜明. 贵金属的碎化溶解方法:中国,90104468.7[P]. 1990 -06 -14.
[138] 张健. 铂铑合金电化学溶解工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程,1997,26(4):45 ~48.
[139] 冈田辰三,后藤良亮. 白金族と工業的利用[M]. 日本东京:産業图書株式会社,1956.
[140] 余建民. 关于铑铱的富集和分离[J]. 贵金属,1993,14(2):59 ~65.
[141] 张方宇,萨本加. 铂铑废料的萃取分离工艺[J]. 有色金属:冶炼部分,1990(6):34 ~35.
[142] 王永录,郑雪君,向德春. 铱铑 40 的中温氯化溶解和粗分[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1979.
[143] 董学锋,韦贵运,张文明. 熔盐氯化在提取铂族金属上的应用[J]. 贵金属,1984,5(2):22 ~23.
[144] 王永录. 铑、铱分离评述[J]. 贵金属,1979(2):32 ~44.
[145] 冶金工业部贵金属研究所五室. 纯铑光谱基体制备[J]. 贵金属,1978(1):22 ~27.
[146] 熊大伟. 用于光谱分析的铑基体之制备[J]. 贵金属,1988,9(3):26 ~29.
[147] 吴冠民. 从失效催化剂中回收钯的工艺研究[J]. 贵金属,1987,8(3):11 ~18.
[148] 冶金工业部贵金属研究所,石化部抚顺石油三厂. 废铂 - 铼催化剂回收试验小结[J]. 贵金属,1978(3):18 ~29.
[149] 蒋鹤麟. 贵金属废料回收技术的发展与实践[J]. 世界有色金属,1994(2):20 ~25.
[150] 张骥,吴贤. 废催化剂中铂族金属的回收[J]. 贵金属,1998,19(1):39 ~42.
[151] 程汉良,张亚飞,陈国川,等. 含银固体废弃物综合处理工艺:中国,00129154.8[P]. 2000 -10 -08.
[152] 邓德贤. 从废 Pd - C 催化剂中回收钯的研究[J]. 稀有金属,1999,23(2):104 ~107.
[153] 钱东强,刘时杰. 低品位及难处理贵金属物料的富集活化溶解方法:中国,95106124.0[P]. 1995 -05 -24.
[154] 曹淑琴,郭锦勇,陈立君. D - 992 离子交换树脂吸附和解吸铂的性能研究[J]. 湿法冶金,2001,20

(4):195~198.

[155] 黄昌海. 从废料和废渣中提取贵金属(三):含铂原料的加工[J]. 矿产综合利用,1990(6):50~60.

[156] Rajesh Kumav Misgra. A Review of Platinum Group Metals Recovery from Automobile Catalytic Converters[J]. Precious Metals,1993:449~474.

[157] 冯才旺,俞继华. 从含铂废催化剂中回收铂[J]. 贵金属,1997,18(3):32~33.

[158] 朱水清,顾佳明. 从废钯炭催化剂中回收钯的焚烧过程研究[J]. 有色金属,2002,54(增刊):160~163.

[159] 冶金工业部贵金属研究所,湖南长岭炼油厂. 废铂重整催化剂和铂粉尘回收铂试验[J]. 贵金属,1978,(4):20~24.

[160] 郑勇,储建华. 从废铂重整催化剂中回收铂的热力学分析[J]. 沈阳黄金学院学报,1989(2):53~56.

[161] 黄燕飞. 空气-盐酸介质浸出法回收废铂催化剂中的铂[J]. 中国物资再生,1997(9):9~10.

[162] 张方宇,李庸华,张邦安,等. 从废催化剂中回收铂族金属的方法:中国,94118736.5[P]. 1994-11-30.

[163] 刘全杰,孙万付,杨军,等. 一种从含有贵金属的废催化剂中回收贵金属的方法:中国,02109402.0[P]. 2002-04-04.

[164] 杨茂才,孙萼庭,周杨雾,等. 从含Pt废催化剂回收Pt、Al的新工艺[J]. 贵金属,1996,17(3):20~24.

[165] 杨茂才,孙萼庭,周杨雾. 从废铝基催化剂回收贵金属及铝的方法和消化炉:中国,95109350.9[P]. 1995-08-23.

[166] 张方宇,李耀星. 从含铂废渣中回收铂和铝[J]. 有色金属,2002,54(增刊):157~159.

[167] 张方宇,王海翔,姜东,等. 从废重整催化剂中回收铂、铼、铝等金属的方法:中国,00136509.6[P]. 2000-12-29.

[168] 李庸华,郭锦勇. D999系列新功能树脂分离铂铼的研究[J]. 有色金属,2002,54(增刊):109~113.

[169] 张方宇,姜东. 从铂锡废催化剂中回收铂的工艺研究[J]. 湿法冶金,1992(2):4~6.

[170] 范孝嫦,张敏敏,柏焰焰. 从废催化剂中回收铂的方法:中国,94106412.3[P]. 1994-06-22.

[171] 潘旭初,尹胜利. 用于净化内燃机尾气和/或工业废气的催化剂及其制备:中国,98111155[P]. 1998-02-22.

[172] 马建新,周伟,张益群,等. 净化机动车排气的稀土-贵金属催化剂及其制备方法:中国,98122041.X[P]. 1998-11-27.

[173] 黄荣光,李军,罗纳德·G·赫尔利. 低贵金属用量/高稀土元素用量氧化物催化剂:中国,00109312.6[P]. 2000-5-19.

[174] Chen Jing, Xie Mingjin, Chen Yiran. Recovering platinum-group metals from collector materials obtained by plasma fusion[C]//Proceedings of 4th International Symposium on East-Asia Resources Recycling Technology. Beijing:International Academic Publishers,1997:148~151.

[175] 张邦安. 从汽车废催化剂中回收铂族金属[J]. 金属再生,1989(3):22~24.

[176] 蒋鹤麟,王瑛. 从废汽车催化剂中回收铂族金属的技术概况[J]. 中国物资再生,1994(11):10~14.

[177] 黄昆,陈景. 从失效汽车尾气净化催化转化器中回收铂族金属研究进展[J]. 有色金属,2004,56(1):70~77.

[178] 崔宁,钱琳,陈藜莉. 铂族金属二次资源回收的新领域——失效汽车催化剂的再生与回收[J]. 贵

金属,1997,18(增刊):338~345.
[179] 廖秋玲. 用离子交换法处理低浓度 Pt、Pd、Rh 溶液的试验[J]. 中国资源综合利用,2001(10):22~23.
[180] 张方宇,曲志平,黄燕飞,等. 从汽车尾气废催化剂中回收铂、钯、铑的方法:中国,02113059.0[P]. 2002-05-24.
[181] Ashok A Mhaske. 用 Cyanex921-甲苯萃取分离 Pt,Pd 和 Rh——一种用于从废催化剂中回收铂族金属的方法[J]. 张邦安译. 中国资源综合利用,2003(3):11~15.
[182] 赵怀志. 铂族金属二次资源等离子体冶金产物的物相分析[J]. 中国金属学报,1998,8(2):314~317.
[183] 刘峙嵘,郭锦勇,李庸华. P951 树脂吸附和解吸铂的行为[J]. 湿法冶金,1997,16(2):39~42.
[184] Desmond D P. High-temperature cyadine leaching of platinum group metal from automobile catalysts-laboratory test[R]. United States:Bureau of Mines,1991.
[185] Kuczynski R J. High-temperature cyadine leaching of platinum group metal from automobile catalysts-process development unit[R]. United States:Bureau of Mines,1992.
[186] Atkinson G B. Cyanide leaching method for recovering platinum group metals from a catalytic convertercatalyst:US,5160711[P]. 1992.
[187] 胡志鹏. 我国贵金属废料回收产业发展综述[J]. 上海有色金属,2004,25(2):83~86.
[188] 黄昆,陈景,陈奕然,等. 加压碱浸处理—氰化浸出法回收汽车废催化剂中的贵金属[J]. 中国有色金属学报,2006,16(2):363~369.
[189] G R Bond. Treatment of Platinum Containing Catalyst:British,795629[P]. 1958.
[190] 吉田卓司(日). 贵金属的回收[J]. 朱建国译. 有色金属与稀土应用,1995(2):18~24.
[191] 胡洪波,刘月英,黄芝,等. 细菌 XP05 的筛选及其吸附铂的特性[J]. 厦门大学学报:自然科学版,2003,42(2):233~237.
[192] 王保士. 由几种不同废催化剂中回收铂族金属的若干方法[J]. 中国物资再生,1999(12):5~7.
[193] 姚洪,林桂燕. 从废催化剂 $Pd-Al_2O_3$ 中提取钯[J]. 贵金属,1997,18(1):25~27.
[194] 张文明. 常温氯化法从拜尔废催化剂中回收金钯[J]. 贵金属,2001,22(3):26~29.
[195] 蔡顺兴,吴贤. 废 DH-2 型催化剂中铂与钯的回收[J]. 有色金属,2002,54(增刊):155~156.
[196] 韦士平,周凤英,韦丽,等. 回收低钯含量废催化剂的方法:中国,96114679.6[P]. 1996-12-30.
[197] 林义民,张正红. 从氧化铝载体废催化剂中回收钯的富集方法的改进[J]. 有色金属:冶炼部分,2003(2):34~36.
[198] 刘春奇,杨惠林. 从废钯催化剂中回收钯——渗滤浸出法处理低品位废钯催化剂[J]. 有色矿冶,1996(4):34~37.
[199] 康俊峰,金慧华. 低含量钯催化剂的回收[J]. 有色矿冶,1998(5):56~57.
[200] 张方宇,李庸华. 废催化剂中钯的回收[J]. 贵金属,1997,18(4):29~31.
[201] 张正红. 废催化剂中钯的分离与提纯[J]. 矿冶,2002,11(3):60~62.
[202] 林磊,王敏蕾. 废铜钯催化剂回收工艺[J]. 有色矿冶,1995(6):27~29.
[203] 吴冠民,周正根. 从废钯碳催化剂回收钯的方法及焚烧炉系统:中国,91104385.3[P]. 1991-06-24.
[204] 张方宇,王秋萍,荆小旦,等. 从失效的 C-Pd 催化剂中回收钯[J]. 贵金属,1993,14(2):43~44.
[205] 张方宇,贾哲嗣,赵正湘,等. 从废钯碳催化剂中回收钯的方法:中国,95104435.4[P]. 1995-05-29.
[206] 雷恒. 流态化反应釜强化浸出钯的研究[J]. 贵金属,1996,17(4):41~44.
[207] 谭柯. 选择性沉淀法从废催化剂中回收金属钯的研究[J]. 湖南冶金,2002(3):17~20.

[208] 康俊峰. 从失效活性 Pd/C 中回收钯[J]. 有色矿冶,2003,19(4):32~33.
[209] 郑若锋,刘川. 从工艺废炭中提取金铂钯[J]. 湿法冶金,2002,21(3):147~149.
[210] 张兴仁译. 从废活性炭中回收金[J]. 国外黄金参考,1997(4):11~13.
[211] 吴冠民,周正根. 从废催化剂回收金和钯的方法及液体输送阀:中国,91104387.X[P]. 1991-06-24.
[212] D J 阿什顿. 催化剂回收方法:中国,91110927.7[P]. 1991-11-22.
[213] P 拉普,H 思普林格. 从羰化反应剩余物中回收铑的方法:中国,93103475.2[P]. 1993-03-25.
[214] K E 克罗德,D J 沃特森,C J E 费尔考特伦. 羰基化产物的回收方法:中国,96102586.7[P]. 1996-02-24.
[215] 约瑟夫·普加克. 羰基化反应残余物中贵金属的回收:中国,86104680A[P]. 1986-07-08.
[216] 约瑟夫·普加克. 用不混溶液体从羰基化反应残余物中回收贵金属:中国,86105464A[P]. 1986-08-25.
[217] 坂本正治,森知行,坪井明男. 回收铑的方法:中国,96109423.0[P]. 1993-08-04.
[218] 王荣华,赵晓东,张文,等. 从废铑催化剂残液中回收金属铑的方法:中国,99106262.0[P]. 1999-05-07.
[219] 杨春吉. 从废铑催化剂中提取铑粉[J]. 贵金属,2002,23(4):6~8.
[220] 博· 科尼尔斯,维尔讷·康科尔,赫尔穆特·巴尔曼,等. 一种从羰基合成产物中回收铑的工艺:中国,85103791[P]. 1985-05-13.
[221] F I 福尔斯特,H F 马提欧. 从氧化合成反应产物中回收铑的方法:中国,92111679.9[P]. 1992-10-17.
[222] J L 卡雷. 第Ⅷ族贵金属的回收工艺:中国,93116577.6[P]. 1993-08-28.
[223] E E 布奈尔. 钯催化剂的回收:中国,94193791.7[P]. 1994-10-06.
[224] J Y 奥福里,S J 沙菲尔,E J 普雷斯曼,等. 回收并循环催化剂组分的方法:中国,98124665.6[P]. 1998-11-02.
[225] 约瑟夫·罗伯特·佐勒. 催化剂回收方法:中国,87100396[P]. 1987-01-20.
[226] J J 德奥里弗办达拉,A J 甘查斯德卡瓦乎,W 赫吉. 回收贵金属和叔膦的方法:中国,92115022.9[P]. 1992-12-30.
[227] H J 布施彻,C 黑塞,J 列彻纳,等. 通过熔体结晶从含碳酸二芳基酯的反应混合物中回收催化剂体系的方法:中国,97110536.7[P]. 1997-04-09.
[228] H J 布施彻,C 黑塞,J 列彻纳,等. 通过悬浮体结晶从含碳酸二芳基酯的反应混合物中回收催化剂体系的方法:中国,97110537.5[P]. 1997-04-09.
[229] 王明贤,梁洁. 金属阳极再生前处理方法:中国,91106150.9[P]. 1991-06-20.
[230] 郑雅杰,肖发新,吴晓华,等. 从废胶体钯中回收钯工艺研究[J]. 贵金属,2005,26(1):30~33,42.
[231] 贺小塘,白钧. 多层陶瓷电容器废料中回收银、钯工艺的研究[J]. 稀有金属,1998,22(1):26~28.
[232] 赵建国. 从废独石电容中提取钯和银的工艺[J]. 中国物资再生,1997(8):13~14.
[233] 胡玻,关自斌译. 液-液萃取法从废钛酸钡陶瓷中回收钯[J]. 湿法冶金,1994(3):58~64.
[234] 蔡水洪,刘玉,孙世清,等. 溶剂萃取法从废电子元件中回收钯[J]. 贵金属,1990,11(4):18~23.
[235] 贺小塘,余建民. 从含金钯废气敏元件中回收金钯工艺的研究[J]. 黄金,2000,21(9):35~37.
[236] 欧阳智. 浮选法富集回收笔尖磨削废料中的钌[J]. 贵金属,1983,4(3):25.
[237] 张健,徐颖. 从含铂废耐火砖中回收提纯铂及制备超细铂粉工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程,1992,21(4):42~45.
[238] 昆明工学院采矿系选矿组,太原化肥厂铂网车间,冶金部贵金属研究所. 含铂炉灰的选矿试

验[J]. 贵金属,1977(3):5~13.
[239] 冶金工业部贵金属研究所五室,太原化肥厂铂网车间. 硝酸氧化炉尘中回收贵金属试验[J]. 贵金属,1977(1):40~51.
[240] 太原化肥厂,冶金工业部贵金属研究所. 硝酸氧化炉尘中回收贵金属(铂、钯、铑)研究工作报告[J]. 贵金属,1977(3):1~4.
[241] 王建国. 氨氧化炉废料回收铂金的方法:中国,97115267.5[P]. 1997-08-28.
[242] Hill. 从废料及残渣中回收铂族金属:US,4451290[P]. 1984-05-29.
[243] 钱东强,刘时杰. 低品位及难处理贵金属物料的富集活化溶解方法:中国,95106124.0[P]. 1995-05-24.
[244] 张方宇,程华. 从非磁性金属废料中回收贵金属[J]. 稀有金属,1990,14(6):469~470.
[245] 朱永善,辛正才,章观生,等. 从玻璃纤维工业用废耐火砖及玻璃渣中回收铂铑的工艺流程[R]. 昆明:昆明贵金属研究所,1977.
[246] 杨宗荣. 从电解生产双氧水的阳极泥回收铂和铅的方法:中国,96112946.8[P]. 1996-09-16.
[247] H 米德勒顿. 铂族金属回收中的改进:中国,98117418.3[P]. 1998-07-15.
[248] J 富斯,M 勒迈尔,A 盖,等. 在聚乙烯吡啶上捕集气态钌的方法——特别用于从辐照核燃料中回收放射性钌:中国,93102229.0[P]. 1993-03-02.
[249] 廖秋玲. 铜在贵金属回收中的作用[J]. 中国物资再生,1999(9):9~11.
[250] S I Ginzburg. Analytical Chemistry Plaatinum Metals[M]. N Kaner 译. John Wilef & Sons,1975:112~116.
[251] 陈景,杨正芬. 硫化钠与氯钯(Ⅱ)酸的反应机理及应用:硫化钠定量沉淀钯的研究[J]. 贵金属,1980,1(1):1~10.
[252] 陈景. 硫化钠与氯钯(Ⅱ)酸的反应机理及应用:硫化钠沉淀法分离铂、铑、铱中的钯[J]. 贵金属,1980,1(2):1~8.
[253] 张维霖. 铱的回收和提纯方法:中国,85106777A[P]. 1985-09-07.
[254] 蔡树型,黄超. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1984.
[255] 张维霖. 黄药在铂族金属提取冶金中的应用[J]. 贵金属,1978(1):1~14.
[256] 张维霖. 从银电解液中提取铂和钯的新方法[J]. 贵金属,1980,1(1):11~19.
[257] 勾华. 用丁基黄原酸钠提取钯[J]. 贵州师范大学学报:自然科学版,2000,18(3):70~72.
[258] (美)F 哈伯斯. 湿法冶金——提取冶金原理(第二卷)[M]. 黄桂柱,易瑛译. 第一版. 北京:冶金工业出版社,1975.
[259] 张健,徐颖,张骥. 新型高强还原剂在铂族金属提取上的应用[J]. 稀有金属材料与工程,1990(4):78~80.
[260] A B Калюжный. 从酸溶液中提钯的方法[J]. 张文成译. 国外稀有金属,1991(4):26~27.
[261] 蔡旭琪. 萃淋树脂 CL-5401 分离贵金属的研究[J]. 贵金属,1993,14(1):9~15.
[262] 程德平,夏式均. DBC 萃淋树脂吸萃钯(Ⅱ)的性能及萃合物组成的研究[J]. 湿法冶金,1996(3):6~10.
[263] 李华昌,符斌,周春山. 铂族金属溶剂萃取分离新进展[J]. 稀有金属,2001,25(4):297~301.
[264] 赵义云,华亭亭. 用溶剂萃取技术从废料中回收贵金属[J]. 中国物资再生,1992(3):16~19.
[265] 莫启武. 液膜法在贵金属分离富集中的应用[J]. 贵金属,1996,17(2):46~49.
[266] 李华昌, 周春山,符斌. 液膜分离技术及其在铂族金属分离中的应用[J]. 黄金,2001,22(2):40~43.
[267] 王靖芳,冯彦琳,窦丽珠,等. N503 为载体的乳状液膜提取钯(Ⅱ)的研究[J]. 稀有金属,2001,25(1):68~70.

[268] 李玉萍,王献科. 液膜法提取高纯钯[J]. 有色金属与稀土应用,2003(4):37~40,36.
[269] 郦永根,李渝,朱碧英. 应用活性炭从银电解液中吸附铂钯的研究[J]. 贵金属,1977(2):20~42.
[270] 刘忠,谢宁涛,李关芳. 复硫脲活性炭吸附氯化液中贵金属的研究[J]. 贵金属,1977(2):43~58.
[271] 朱云,胡汉,郭淑先. 活性炭吸附铂和钯的实验研究[J]. 稀有金属,2001,25(6):474~477.
[272] 郭淑仙,胡汉,朱云. 改性活性炭吸附铂和钯的研究[J]. 贵金属,2002,23(2):11~15.
[273] 张兴仁译. 贵金属在活性炭上吸附过程的强化[J]. 国外黄金参考,2001(增刊):70~72.
[274] 张秀丽,刘月英. 贵、重金属的生物吸附[J]. 应用与环境生物学报,2002,8(6):668~671.
[275] 姚占海,饶蕾. 聚乙烯醇胺肟螯合纤维的合成及对钯的吸附[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(1):23~25,28.
[276] 姚占海,刘士华,徐俊. 含羧基的聚乙烯醇胺肟螯合纤维吸附钯的研究[J]. 高分子材料科学与工程,1998,14(1):55~57.
[277] 姚占海,饶蕾. 含羧基的聚乙烯醇胺肟螯合纤维的合成及对金的吸附[J]. 高分子材料科学与工程,1998,14(5):38~41.
[278] 杨丙雨. POLYPRGS 型螯合吸附剂在贵金属分析中的应用[J]. 贵金属,1989,10(2):55~61.
[279] 杨丙雨,兰新哲,张箭. POLYPRGS 型螯合吸附剂富集贵金属的新进展[J]. 冶金分析,1995,15(6):27~32.
[280] 林种玉,傅锦坤,吴剑鸣,等. 贵金属离子非酶法生物还原机理初探[J]. 物理化学学报,2001,17(5):477~479.
[281] 傅锦坤,刘月英,姚炳新,等. 一种用细菌吸附并还原水溶液中低浓度金离子的方法:中国,00101516.8[P]. 2000-01-07.
[282] 刘月英,李仁忠,薛茹,等. 固定化地衣芽孢杆菌 R08 吸附 Pd^{2+} 的研究[J]. 微生物学报,2002,42(6):700~705.
[283] 刘月英,傅锦坤,姚炳新,等. 用细菌菌体从低浓度的钯离子废液中回收钯的方法:中国,02102604.1[P]. 2002-01-16.
[284] 吴瑞林,朱利亚. 在贵金属分离富集中的螯合吸附剂[J]. 贵金属,1995,16(1):54~62,53.

第10篇 贵金属取样与测试

贵金属生产技术实用手册

第1篇 总论
第2篇 贵金属矿床
第3篇 贵金属采矿
第4篇 贵金属选矿
第5篇 金银冶金
第6篇 铂族金属冶金
第7篇 尾矿设施
第8篇 矿井提升及选矿机电设备
第9篇 贵金属二次资源的回收与利用
● 第10篇 贵金属取样与测试
第11篇 黄金工业环境保护
第12篇 贵金属技术经济及案例
第13篇 贵金属化工产品深加工
第14篇 贵金属材料的应用与发展
附 录

55

贵金属取样概述

对大量物料进行试验研究和生产检测时，往往不可能直接对全部物料进行研究，而只能从全部物料中取出具有代表性的一部分作为研究和检测的对象。这一小部分物料就称为样品。用科学的方法采取少量具有代表性样品的过程叫做取样。

采取的样品一般需要经过破碎、筛分、研磨、混匀和缩分等过程，使之能满足试验研究和化验分析的要求，这一过程叫做样品的制备。在样品制备中，仍然存在着再取样的过程。

取样及制备工艺是否合理、准确，将直接影响试验和检测结果的准确性。如果取样和制备的工艺不合理或过程中出现问题，将使利用该样品进行研究和检测的结果毫无意义，所以必须认真对待样品的采取和制备。特别是从含金矿石中或从选金厂的物料或产品中采取试样时，由于金的品位变动很大，而且分布不均匀，以及金具有相对密度大和延展性好等特点，都给采取具有代表性的样品造成困难，因此应该更加慎重对待。

55.1 取样的含义及基本要求

55.1.1 取样的含义

取样是根据某些规律，或按照一定的规则，选取一定数量、具有所研究总体代表性的样品。分析工作中取样则是在大批物料中采取一小部分（即所谓试样），并做进一步分析，由此确定大批物料中某一组分的含量。由于目的、要求不同以及取样方式和方法的区别，取样可划分为不同的类别。

55.1.2 取样的代表性与均匀性

分析检验样品不仅要考虑样品的代表性，也要考虑其均匀性。取样的代表性是指所采取的样品与被评价总体的一致性程度。取样的均匀性是指试验样品中某些成分的一致性程度。从“一致性”上代表性和均匀性两者有内在联系；从“程序”上两者均是相对的概念，但又有区别。例如：含金黄铁矿，其矿物组成、含金的品位等与总体是一致的，具有代表性；假如就每个单矿物微粒用电镜扫描，就发现其含金粒级、形状、含量均有很大差别，因此金在黄铁矿中的分布是极不均匀的。

55.1.3 取样代表性和均匀性的标志

对于物料的这两种性质，虽可采用组成分析、相分析以及微观测试等多种手段进行客观的描述，但很难定量地表示。由于取样的代表性和均匀性导致分析结果的重现性，因此随机地抽取一定数目的样品，用已知精密度的分析方法进行测定，若测定 n 个样品的标准偏差与

方法本身的标准偏差相一致，则可认定被测物质是均匀的。例如：对抽取的 n 个样品中的一个进行重复测定，标准偏差的估计值为 S_1；对其余 $n-1$ 个样品进行单次测定，其标准偏差为 S_2，若 $S_2^2/S_1^2 \leqslant F$（F 是 F 统计检验法的临界值，它是自由度 f_1、f_2 和显著性水平 a 的函数），那么，在一定置信水平下，可以断定被测物质是均匀的。由此可见，物料均匀性差异，视为取样导致分析结果的偏差，所以可把取样偏差作为试样代表性和均匀性的标志。当然取样偏差不仅取决物质成分的分布规律，还取决于加工、缩分等因素，然而这些因素集中地反映在最终取样上，因此取样与制样是试样均匀性与代表性研究的主要问题。

55.1.4 最低可靠取样量及取样误差

取样的关键就是取样量，离开量的概念就无所谓取样。合理的取样量是在最佳、最有效的取样、制样作业条件下，所采取的样品具有相应的代表性和均匀性的最低可靠的取样质量。

众所周知，无论取样如何科学，制样方法如何先进，取样误差是客观存在的。只能根据不同的技术工作要求，使取样误差控制在一定的范围内。化验误差包括分析和取样两部分误差，分析误差又包括操作者和分析方法所引起的误差。根据方差分析可知它们的关系：

$$S_b^2 = S_a^2 + nS_s^2$$

则

$$S_s^2 = \frac{S_b^2 - S_a^2}{n} \tag{55-1}$$

式中 S_b^2——化验标准偏差；

S_a^2——分析标准偏差；

S_s^2——取样标准偏差。

取样偏差根据 Ingamells 取样理论，其关系可表达为：

$$S_s^2 = \frac{A}{W} + \frac{B}{n(SE)^2} \tag{55-2}$$

式中 S_s——n 次测定值平均数的不确定度；

W——样品的总质量；

$(SE)^2$——分析以及取样偏差总的离散，即化验误差；

A，B——物质的特征常数；A 是均匀性常数，它与取样常数 K_s 有密切关系；B 是偏析常数，是量度被取样品的不一致性程度，$B = n(S^2 - A/n)$。

取样常数 K_s 的定义：当置信度为 68%，保证取样误差（不确定度）为 1% 时所需取样的质量。如果某一试样被测成分中不存在偏析现象，在取样、制取及分析方法合格的情况下，且 $\frac{B}{n(SE)^2}$ 可忽略不计，则有：

$$S_s^2 = \frac{A}{W}$$

用 n 次测定平均数的不确定度 S_s 作为总体标准偏差的估计值 R，所以：

$$WR^2 = A \text{ 或 } W = \frac{A}{R^2}$$

假如 R 是当置信度 68%，样品 n 次测定的相对标准偏差为 1%，$A = K_s$，则有：

$$WR = K_s$$

已知 $W = nW_i$，W_i 单次测定取样量，即为最低可靠取样量。根据取样增加和样品间相对标准偏差减少两者相乘的积为一常数的这一原理，在日常工作中，就可以通过不同取样量，分别进行 n 次测定，求出样品间的相对标准偏差，估计出 K_s 或取样误差——试样均匀程度；当其相对标准偏差满足于一定的分析要求时，其相应的取样量即为该试样对此分析要求的最低可靠取样量。

55.2 取样的基本原理

取样所得的试样必须符合这样的要求：试样中各组分的含量应当在规定的准确度范围内与被取样的全部原始物料中各组分的比例相适应。有时，试样有平均试样与局部试样之分；平均试样的组成与全部物料相当，而局部试样则仅仅代表整批物料中某一部分的组成。

取样的任务是依据两种科学的方法来实现的：其一是采取样品；其二是分析。

取样的方法甚多，并因其对象的不同而异。可以对这样一些物料取样：有用矿物矿床、大批已采矿石（矿堆、列车、料仓及运输皮带上的矿石）、选矿厂或冶炼厂的产品、大批的金属及各种金属制品等。

在每一种场合下，取样技术都有所不同，但同时也都具有在每种场合下都有所反映的共同规律性。

取样理论方面的任务包括制定实现下述作业的方法：

（1）从大批（不动或流动的）物料中采取最初的试样。

（2）把初样缩分到适用于分析（或工艺试验）的最终试样的质量。

在取样和把试样缩分到便于运输和实验室分析或研究的质量的流程中，采用以下方法：（1）不规则舀取法；（2）规则舀取法；（3）用堆锥四分法作规则缩分；（4）用机械截取法截取流动矿料的某几部分。

不规则舀取法或简单地选取试样是最原始的方法。这种方法就是从矿车、矿堆、载矿运输皮带以及其他地方所采取数份矿石。这一作业在很大的程度上是凭“肉眼”取样，由于这样做存在着不规则和偶然性等因素，因而就有产生极不准确的可能性。简单地凭“肉眼”取样，仅在矿石成分极均匀（如某些铁矿石）或只对矿石成分做近似的估计时，才能得到具有实际价值的结果。

规则舀取法比起不规则舀取法来，乃是取样技术上的一大进步。如果运用得当，即使金属分布得像金矿石或铂矿石那样的不均匀，也能得到准确的结果。应用这一方法时，要在矿石层的表面放上格网，从每个方格或者按照一定顺序从一些方格中舀取几份矿石，作为最初试样；然后，从最初试样中取中间试样，最后再取最终试样。在这个方法中，物料从多变少，可以靠一系列相继进行的按格网取样的作业，或者是先按格网采取最初试样，然后用堆锥四分法缩分试样，两者结合使用来实现。

堆锥四分法是最流行的人工缩分试样的方法。它是把待缩分的矿石堆成锥体。堆时，要把矿石投掷到锥顶上，以便使矿石在圆锥表面上均匀分布。为要混合大批矿石，预先把矿石堆成一圆环，然后由一人或数人站在环内，用铲铲取圆环上的矿石，抛往锥顶。此时，为了使锥顶不移动，在它的正中打一个桩子。

如果锥体是用大小及成分都不均匀的矿石堆成，那么，就要特别注意使锥堆中心不移动并使物料顺着锥堆表面向四周均匀滑落。

锥堆堆成之后，接着要把它拨平。如果是大锥堆，工人需围绕着锥堆走动，用铲把矿石从锥堆的中央扒往四周，并参插拌和。如果锥堆小时，则需顺其径向插入平板，借平板的转动把锥堆拨平。在拨平矿堆时，也必须注意使细矿和粗矿向径向方向均匀分布。拨平之后，把矿盘分作四个等分（即 90°角扇形）。这项作业用带锐边的平板，或者为了更精确些用带钢刀的分样器来进行。矿盘表面的等分中心点必须与原有的锥堆中心相吻合。将两个相对的等分弃去，其余两个等分合并作为缩分试样，进一步直接缩分，或者是先磨碎，然后再堆成锥堆并四等分。

在把物料堆成锥堆时，物料偏析现象甚重。这是由于粗块滑落时比细颗粒及中级颗粒离开锥堆中心更远而引起的。如果堆成梯状锥堆，则偏析现象便可以大大地减少。为此，要把一小部分欲取样的物料堆成锥堆，再拨平成盘；然后，再在它的上面堆放下一批物料，并再拨平成同一直径的圆盘。反复进行这样的作业，直到全部矿石堆放到矿盘上面为止。

55.3 取样的基本方法

取样方法有人工法和机械法。无论哪种方法，均须依据试样质量与最大颗粒粒度之比，计算最低可靠质量的公式，即理查切乔特公式：

$$Q = Kd^a \tag{55-3}$$

式中 Q——试样最低可靠质量，kg；

d——试样中最大颗粒直径，mm；

K——依据矿石性质而定系数；

a——修正试样质量与粒度的指数。

55.3.1 矿山常用的人工取样方法

目前，矿山多数采用人工取样法。最常用的人工取样法有：目力取样法、环锥 - 四分法、分部取样法、手钻取样法等。

目力取样法是从所要取样的矿石堆中，用铲取出同样小批试样。在探井中，从井壁取样；对于运输中的矿石，应从每一辆车中取出一定量的试样。这种方法最好用于贫矿石。

环锥 - 四分法是将矿石堆成锥形，将圆锥压成圆盘，然后四等分，取对角的两份试样，其余两份弃掉。堆矿石时，必须投到锥顶，以便使大块矿石均匀地分布在整个周围。

根据不同的试样状态分部取样法又可分为铲分法、勺取法、浇铸法、水淬法等。其原理均是先将试样分成几份，然后从各份取出一定数量试样，最后汇成总样，进行缩分。

根据钻样工具不同手钻取样法又可分为管式取样器取样法、钻头钻孔取样法。管式取样法用于粉末试样；管式取样器为尖头的开槽管，钻取深度为 75 ~ 100 cm，过深会使物料堵塞钻管。钻头钻孔取样法是用大小不同的钻头，用电钻在金属块上取样；较软的金属宜用大号钻头，较硬的金属宜用小号钻头。无论管式或钻头取样，其钻孔均须均匀分布，然后将各孔取出的试样汇成总样。

55.3.2　金属及合金的取样方法

大多数金属及合金不能研磨，要用钻、锉、锯、车或铣等方法得到金属屑或粉末试样。若是熔融态金属，可舀取并进行粒化。如采用铸锭取样应先除去表面的熔渣。

55.3.2.1　取样点的选择

方格布点法是在金属锭的顶面或底面上划出大体与边缘平行、距离相等、互相垂直的线而成为方格，就以线的交点为取样点。

对角线布点法是在金属锭矩形顶面或底面上，在画出的一条对角线上取距离相等的奇数点为取样点。

同心圆布点法是指对圆形状或圆柱状的金属锭取样，可将顶面划分成间隔大致相等的同心圆，在每个圆周上布点使各点间弧长相等，相邻两个同心圆的布点位置应该交错。

以上方法布点数的多少取决于试样的代表性，偏析大的合金的钻孔数则应多得多，以便取得可靠的平均值。

55.3.2.2　取样方法

A　切屑法

理论上十分准确的样品，只有将铸件上有代表性的一段全部进行切屑才能得到，这必须选出一个与其截面相关的中心角。如果截面为矩形，可取四分之一切割；如果截面为正方形，则取八分之一切削；如果截面为圆形，可取 30°角切割。但是，这种方法因切削金属取样浪费很大，故在实践中很少应用。

B　截片法

截片法是实践中推荐的方法。其可与纵轴相垂直，并以一定距离从试样中锯、铣或车床上加工得到许多片并收集起来，这可以从偏析合金中取出有代表性的样品。这种薄片再用钻的方式取样。对于异形构件要锯取铸件的最大、最小及中间的截片。

如果料样由许多块铸件组成，则应从料堆中不加选择地取出很多块。

C　压延法

在贵金属铸锭的前期、中期和后期浇铸小型样锭，经洗涤、干燥后，在压延机上压成薄片，再剪碎后，经磁铁处理并混匀。

从极均匀的锭中取样时，也可沿两条对角线截下，以取得相对的两块角状试样，用重锤锤平煅烧退火并碾成薄片后用剪刀剪下取样。

D　水淬法

水淬法要从数量不多的金属中取样。最好是将金属熔化、搅拌、舀取熔融态金属注入冷水槽中，使其急速冷却而分散为细粒，干燥后再加工缩分为送验试样。熔融态的金属液，可分别在浇铸的开始、中间和结尾各舀取一次。水淬可使金属几乎是在瞬间内凝固，因而能防止偏析，常用于含杂质多和偏析可能严重的铸锭上，还必须是不与水反应且不易氧化的金属才能应用这种方法。因此，仅限于金、银等几种金属的取样。

此外，通常采用发射光谱测定铸造金属及合金组分时，若试样不均匀，则测定的重现性不好，故正确的取样及取样工具的正确使用都非常重要。采用熔融态金属取样

(要用熔炉、坩埚等)或锭子取样(用钻、锯等)供测定其中痕量杂质的光谱分析时,应注意污染。对光谱分析而言,偏析合金的取样十分困难,直接测定试样常会得到可疑的结果。在这种情况下,可熔炼数量较大的有代表性的物料,再按取样规则从熔融态中取样。如果合金中有易挥发或易氧化的元素,可在密封炉中尽可能低的温度下和氩气中熔炼。

55.3.3 贵金属熔融状态的取样方法

55.3.3.1 铸片法

将贵金属物料放入坩埚中,高温熔化,充分搅拌后进行浇铸和取样。当金属液体浇铸至熔体总量的四分之一和四分之三时,用铸片模接取铸片样各一片。待样品冷却后,用号码钢字头打上炉号。当两个铸片样分析结果的差值小于分析方法规定允许误差的 1.5 倍时,以两个样品分析结果的平均值作为报出结果。当两个铸片样分析结果的差值大于分析方法规定允许误差的 1.5 倍时,该炉贵金属物料应重新熔铸,并改用水淬法取样。

55.3.3.2 水淬法

将贵金属物料放入坩埚中,高温熔化,充分搅拌后进行浇铸和取样。当金属液体浇铸至熔体总量的四分之一和四分之三时,使金属液体以细流对准浸入铁皮水桶中的木榔头进行水淬,分别取一份水淬样。水桶中的细粒必须清理干净,以免混串。将水淬样放在瓷盘或不锈钢盘中,倾尽水后用洁净的纸盖好,放入电热恒温干燥箱中于 120℃下干燥 1 h,再用四分法制取分析用样品。

分析水淬样时,要在 4 mm 以下的小颗粒中混合称取整粒样品,不得切取一粒的一部分,以保证样品的代表性。当两份水淬样分析结果的差值小于分析方法规定允许误差的 1.5 倍时,以两份样品分析结果的平均值作为报出结果。当两份水淬样分析结果的差值大于分析方法规定允许误差的 1.5 倍时,应重新熔铸和水淬取样分析。

水淬法取样一般用于主成分较低以及熔铸时易产生偏析的贵金属合金。

55.3.3.3 真空管取样

使用石墨棒搅拌金属熔液 1 min,迅速将取样用的真空棒倾斜 45°插入熔液中,取出后用水淬冷。从水中取出真空管,打碎玻璃,拿出样品,去掉样品两头,除去黏附的杂质。如果样品表面有不能除去的杂质,则该取样样品作废。最后,将烘干的样品切成小块,并检查切面是否有气孔。如果有气孔,该样品作废,应重新取样。

55.3.3.4 浸渍取样

使用石墨棒搅拌金属熔液 1 min,迅速将专用的取样装置放入金属熔液中并提起;当使用石墨勺取样时,须将样品的外表面在还原火焰的控制下冷却,或直接放入水中使样品冷却成粒状。检查样品表面是否有杂质黏附,使用金属刷除去样品表面的氧化物,如不能除去则样品作废。

55.3.4 贵金属粉末样品的取样方法

贵金属粉末样品的取样方法有以下几种:

(1) 四分法是一种常用的手工缩分方法。将已破碎的试样充分混匀,堆成圆锥形,然后

将它压成圆饼状，再通过中心按十字形将其切为四等分，弃去任意对角的两份。由于试样基本上分布均匀，故留下的一半试样仍有代表性。如有必要，可对留下的试样继续采用四分法，直至得到合适数量和粒度的分析样品。

（2）抽签法是将采集来的各个样品进行编号，用抽签的办法任意选出所需检验的试样。

（3）平均法是从采集来的各个样品中，分别取出一定量进行混合，然后对这个混合样进行分析。

55.3.5 贵金属电解液和废液的取样方法

对于透明的、浑浊的和有少量微细沉淀的溶液，只需充分搅动溶液，使沉淀悬浮于溶液中，迅速准确量取一部分溶液送入分析室。如果沉淀较多，且颗粒较大需经过滤后分别从溶液和沉淀物中取出一部分送入分析室，然后由两部分结果进行整体含量的计算。

55.4 贵金属矿石的取样

矿物岩石分析物料中的取样加工的问题，在分析工作中有着十分重要的意义。尤其对于贵金属矿样的取样和加工问题，是关系到能否得到正确分析结果的重要环节。

贵金属在自然界中的赋存状态很复杂，尤其是金多以自然金形式存在，金的粒度变化较大，微小颗粒甚至在显微镜下都难以分辨，大的可达千克以上。金的延展性很好，在加工过程中，金的破碎速度比脉石的破碎速度慢，因此对未过筛的和残留在筛缝中的部分绝对不能弃去，此部分大多数为自然金。因此，取样和加工的问题一直备受分析者的重视。

55.4.1 矿石样品的缩分和加工

取样的任务是要求以少量样品对被采取的物料对象在性质和组成上具有足够的代表性。采取的样品最低可靠质量，则与矿床中有用矿物的分布情况和矿石结构特点有关。如果有用矿物颗粒的粒度大、相对密度大、颗粒数少、品位也低，显然其不均匀程度就比较大。如果具体到某一矿区来说，嵌布特征、品位、矿物相对密度等因素大体固定，样品的均匀性和代表性则主要与在矿石破碎过程中的粒度有关。每一原始样品代表矿体某一地段的组成，因此原始地质样品较大，可能是数千克或数十千克，而试金分析所需的样品仅数十克到数百克，所以必须进行粉碎和缩分。为了保持最后分析试料仍能代表原始试样的组成，目前人们通常采用切乔特取样缩分公式（$Q = Kd^2$）控制试样的缩分流程。此缩分公式在控制有色金属地质样品的缩分和加工中，得到普遍使用，也有被用于控制金矿样品的缩分加工流程。

$Q = Kd^2$ 是一个经验公式，K 值的确定是根据地质条件提出，其数值大小与金在矿石中的赋存状态、浸染均匀程度及金的粒度有关，且随矿石粒度的不同而变化。对于非常均匀的矿石，K 值定为 0.05。随着不均匀程度增加，K 值也增大，其缩分后的质量不允许小于 Kd^2。一般金矿的 K 值在 0.6 ~ 1.5 之间。K 值也可以用试验的方法来决定。

K 值一般沿用文献上的经验数字，由地质部门填写在送样单上。重点矿区的 K 值可以通过试验求出。

一般金矿石的加工流程图见图 55-1。

对于较难加工的金矿石试样,在棒磨之前加一次盘磨碎样磨至 0.154 mm,因为棒磨机的作用是用钢棒冲击和挤压岩石再磨细金粒,能满足一般金粒较细的试样所需的破碎粒度。粗金粒的试样,用棒磨机只能使金粒压成片状或带状,但达不到破碎的目的,而盘磨机是利用搓压的作用力使石英等硬度较大的物料搓压金粒来达到破碎的目的。在加工过程中,应注意的问题参考有关著作。除金矿以外,其他贵金属矿石试样的取样与加工比金矿石易均匀,但需要注意矿石中自然铂、钯等状态的存在。

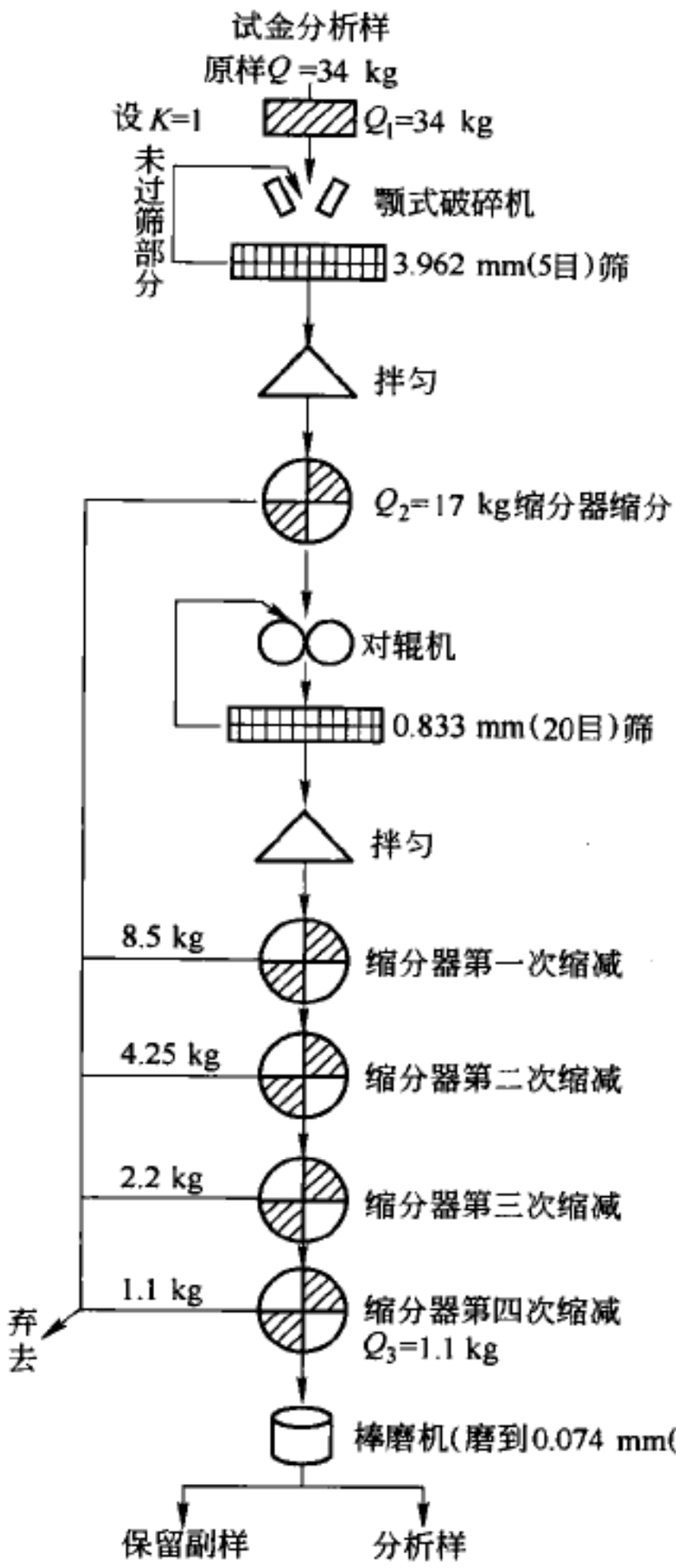


图 55-1 金矿石的加工流程

55.4.2 试样的取样量

贵金属元素取样量的多少决定于两个因素:一是需满足分析要求的精度;二是试样的均匀程度,即取出的少量试样中待测元素的平均含量要与整个分析试样中的平均含量一致。实际上,贵金属在矿石中含量很低,且又集中在少数矿物颗粒中,要达到取出的试样与总试样完全一致是很难做到的,只能在满足所要求的误差范围内进行取样。取样质量越大,取样误差越小,反之,取样误差大,因此取样质量要根据取样误差、样品的特征(如原生矿床的金属赋存状态、粒度等)而决定。例如:某金矿的矿石试样经加工至 0.074 mm,分别取出 10 g、20 g、30 g、40 g 试样进行多次分析,测定结果中相对标准偏差(*RSD*)分别为 51.92%、25.82%、17.57%、7.78%。由此可见,如果要求分析误差在 25% 以内,则取样量应在 20 g 以上。对于较均匀的金矿石试样一般为 5 ~ 10 g。

贵金属元素在岩石矿物中常呈独立的矿物存在,矿物粒度有粗细之别,粗矿物颗粒在加工过程中不可能破碎得太细,一般加工能力以 0.074 mm 为限度。试样中贵金属矿物的破碎粒度与取样量也有很大关系,粒度愈大,试样愈不均匀,取样量愈大。为了使取样误差在允许范围之内,往往称取大量的试样进行分析。

例如:某铜镍矿中的铂主要是砷铂矿,颗粒较大,将试样破碎至通过 0.074 mm 筛。假设过筛后砷铂矿颗粒为立方体,其平均边长为筛孔孔径的 1/2(即 0.037 mm),砷铂矿的密度为 10 g/cm^3,砷铂矿颗粒中铂质量分数为 50%,试样中铂的品位为 0.1 g/t,则每颗砷铂矿中含有铂为:

$$(1/2 \times 0.0074)^3 \times 10 \times 50\% = 2.5 \times 10^{-7}\ \text{g}$$

对此试样如果要取一颗砷铂矿粒,则必须平均称取试样:

$$2.5 \times 10^{-7} / 0.1 \times 10^{-6} = 2.5\ \text{g}$$

根据公式:

$$C = \frac{1}{\sqrt{n}} \tag{55-4}$$

式中 n——每份取样中平均含有待测矿物的颗粒数;

C——单份取样对平均值的标准偏差,即标准偏差系数。

为使单份取样的标准偏差系数不大于10%,则每份取样中必须平均含有砷铂矿的颗粒数 n 为:$0.1 = \frac{1}{\sqrt{n}}$,$n = 1/0.01 = 100$。

这就是说,所取的样品中必须平均含有100颗砷铂矿粒,才能使标准偏差系数不大于10%,即必须称取样品:$2.5 \times 100 = 250$ g。如果按常规取样,称样质量为40 g,取出的样品中平均含砷铂矿粒只有16颗,则取样误差就达到25%(标准偏差系数)。

与此相反,假如另一样品中砷铂矿的颗粒较细,平均边长为0.0005 cm,其余条件相同,则只需称取0.625 g试样,亦可达到同样的取样精度:$(0.0005)^3 \times 10 \times 50\% = 6.25 \times 10^{-10}$ g。对此试样要取一颗砷铂矿粒,则平均取试样:$6.25 \times 10^{-10} / (0.1 \times 10^{-6}) = 0.00625$ g。如果要求取样的误差(标准偏差系数)不大于10%时,则只要称取样品:$100 \times 0.00625\ \text{g} = 0.625$ g。

从实例可以看出,贵金属矿物粒度的大小,对取样量影响很大。两种含铂矿物的粒度相差7倍,而取样量却相差400倍。因此,加工矿物试样时应尽可能磨细,以便减少取样量。

取样量的多少还应考虑测定方法的灵敏度。为了达到一定的测量精度,除满足上述取样量的条件外,还应满足测定方法灵敏度要求。

在自然界中,金和铂族金属矿物的赋存状态很复杂,可呈现粗颗粒矿物,亦可呈微细颗粒矿物,也可以成类质同象形式存在,分布在其他矿物中。在同一试样中常常是一种矿物既有细粒又有粗粒,也有可能几种情况同时存在。虽然在研究取样公式的时候,希望通过各种参数计算出合理的取样量,但是可变的参数很多,如上所述,金和铂族金属矿物的赋存状态往往不同,粗粒矿物经破碎后粒度大小也不一,形状各异(如展性较大的金矿物成扁平状,砷铂矿粉碎后成不规则的颗粒状),同一试样中还常常存有多种矿物(如铜镍矿中除含砷铂矿外,还含有自然铂等其他矿物),它们的颗粒大小,相对密度都不可能一致,所以试图通过公式求出取样量是比较困难的,合理的取样量应当针对具体情况通过试验求出。

从上述情况分析可获知取样量与以下因素有关:它与贵金属矿物颗粒的直径和形状有关;它与取样误差的平方成反比;它与单矿物中贵金属含量有关;它与金属单矿物的相对密度有关。

55.5 金矿堆浸生产中的取样

55.5.1 堆浸矿石取样的作用及特点

在金矿石堆浸生产中,为了拟定工艺流程,确定技术条件,控制生产条件,评定产品质量,决定浸出是否可以结束,生产废水能否排放,以及最终进行经济核算等,都需要对有关原

料、辅助材料、中间产物、产品及尾渣、废水等进行定量分析。以分析数据为依据,对生产进行指挥、条件控制和产品评定。所以,化验分析在金矿堆浸生产中有着所谓“眼睛”般的重要作用。据此,在金矿石堆浸生产中的化验分析则具有以下特点:

(1) 涉及的范围广泛。要求分析的样品有固态、液态,固态中有矿石、载金活性炭、金属、化工产品;要求分析的元素较多,而一种元素在样品中的含量有时相差十分悬殊,如载金炭和解吸炭中的含金量就是如此。

(2) 有的分析项目要求快速。化验分析对生产条件的控制有指导作用,这就要求及时报出分析结果,如浸出液中保护碱、氰化钠浓度的分析,都要求在很短时间报出分析结果,以便及时调整浸出液,避免由于碱度不够而造成氰化钠的浪费,或由于氰化钠浓度的不足而带来浸出时间的延长。

(3) 有的分析方法要求灵敏、准确,而对时间要求并不严格。如原矿、载金炭、合质金等样品中金的分析结果,是计算生产指标及经济效益的依据。对这些样品的分析一般不要求时间而特别注重分析的准确性。

因矿石中的金,有的以自然金状态存在,分布很不均匀,含量又特别低,这就要求分析样品粒度要相当细,一般应在 0.074 mm 以下,而分析时取样量不能低于 10 g。

55.5.2 分析样品的采取

55.5.2.1 含金矿石样品的采取

金矿石样品的采取应根据矿石粒度、组成的均匀性、矿石堆的分层现象等因素来确定采取的数量、取样点和取样方法。含金矿石样品的采取方式主要有:

(1) 在矿车上采样。矿车上取样,包括在运矿石的火车、汽车、拖拉机等运输设备上取样。一般采用拣块法,先把矿车的矿石推平,然后按车厢的两对角线,根据车厢大小分 3 点或 5 点处采取矿石样品。在取点上如遇大块矿石,应将其破碎后再取。设置取样点的多少,每个点所取矿样的质量,可根据车载质量、矿块大小和矿石均匀性而定。车载质量愈大、矿块愈大、愈不均匀,则采取的份数应愈多、每份的质量也愈大。在矿车上每个取样点采取的份样质量一般不超过 0.5 kg,对品位不均匀的矿石,每个取样点可采取 1.0 ~ 1.5 kg 的份样,将各矿车各取样点采取的小份矿样合并混匀进行处理。

矿车上采样最好在装完车后立即取样,如矿石经过长途运输,由于振动大,小矿块发生分层现象,而大小矿块及粉矿中的含金量往往不同,这样不能仅从表面取样,应在卸矿的过程中由上中下分层,以及车厢的中心和边缘部分,分别采取矿样。

(2) 筑堆矿石的采样。金矿堆浸筑堆矿石的采样。一般应用网格法。先根据矿堆的大小设计好网格,确定取样点数和层数,然后在筑堆过程中分层按点采取小样,如果是应用皮带输送机堆矿时,也可在筑堆过程中,按时间间隔在皮带上采取份样,将采取的所有份样合并、混匀处理。

(3) 喷淋浸出后废矿石样品的采取。经喷淋浸出后废弃矿石样品的采取方法与筑堆矿石取样相同,只是在扒堆过程中分层按点取其份样,然后合并、混匀处理。

55.5.2.2 载金炭与解吸炭的采样

载金炭与解吸炭的粒度比较小,但其含金并不均匀。在采样时,先将炭混匀铺平,按网格法分别采取份样。如果已将炭装入袋子中,可使用取样管在每个袋上取 2 ~ 3 点,从上至

下插入取样管(插入袋子底部),取出份样,将各份样混匀处理。

55.5.2.3 合质金锭的采样

电解后的金泥经熔炼,一般炼成长方形的块,呈合质金锭。合质金锭块的组分由于偏析(枝晶偏析和区域偏析)现象,常常是不均匀的。

取样时,先连接合质金锭的对角线,再于一条或两条对角线的1/4、1/2、3/4等3或5点处,用5~10 mm钻头,垂直从上表面钻透下表面,收集钻下的试样,用磁铁除去铁屑,混匀处理。在钻的时候要注意,尽量不出大的螺旋屑,并严防屑末飞散和损失。

55.5.2.4 液体试样的采取

金矿石堆浸生产中,需要分析的液样有浸出液(贵液、吸附后液、外排废液)、解吸贵液、电解贫液等。液体试样一般是均匀的储池中的溶液,有时可能不够均匀,可在取样前先搅拌混匀后再取。如试样混浊或有悬浮物,可待澄清后取样,或取样后过滤送化验室。

液体取样容器一般使用带磨口塞的三角瓶或带盖塑料瓶。取样瓶要用自来水洗刷干净,取样时,先用样品液反复冲洗2~3次,然后将样品收集于瓶中,液面距瓶塞不应小于2 cm,盖严瓶塞,立即送化验室分析。

55.6 黄金矿山选矿厂的取样

目前,中国黄金矿山规模及工艺流程差别较大,有的是单一选矿工艺,有的是以一种选矿工艺为主,还有其他联合工艺,因此只能就取样原则给予介绍。

55.6.1 选矿厂取样流程原则

黄金矿山选矿厂的取样流程一般应遵循下列原则:

(1) 破碎工段在矿石转载的地方取样。

(2) 磨矿工段在矿石给到漏斗和转载到磨矿给矿的地方取样。

(3) 在磨矿机或分级溢流处取样;如果返回的产物不给到搅拌槽,则在搅拌槽的后面取样;如有重选工艺,则应根据其工艺特点取其相应工艺产品样。

(4) 在精矿给到泵槽或在精矿给到浓密机的地方取精矿试样。

(5) 在浮选机排出尾矿或在矿浆抽送到尾矿坝的地方取样。

(6) 氰化工艺在浸出槽后流出的地方取样,做浸出液和浸渣分析;锌粉置换法应在脱氧前的澄清贵液槽取样分析;置换过滤后取贫液和金泥分析。

(7) 炭浆提金工艺中,氰化浸出后在吸附槽和槽后均需取样;提炭、解吸需取载金炭和解吸炭样;电解槽前取贵液样,槽后取尾液样及阴极上沉积物。

(8) 金泥冶炼中,根据工艺流程需取各段原料、浸液、冶炼渣及成品样。

55.6.2 液体的取样

取液体样根据流体状态,取样方法主要有以下几种:

(1) 静态液体取样。采用一种带密封塞子的取样容器。当浸没到液体中一定深度时,开启塞子,从不同深度取出的液体试样,全部混合、搅匀。必要时,可再缩分。

(2) 流动液体取样。如敞开流动,则采用勺子或取样器取样。如密闭流动,则在管或容器上的钻孔和切孔处装上具有旋塞或相应阀门的接头。如需要装两个以上的排出管,则管

需辐射式布置,管内有不同排放端,这样采的液体试样可靠。

取液体或矿浆样时,取样器的截取棱处应垂直于取样器的运动方向,在一个方向截取整个矿浆流,尽可能较均匀地取样。取样容积应足够大,使在截取矿流时不致溢去。取样器的缝孔不得小于最大粒径的 3 倍,器内必须光滑,不透水且易冲洗。

55.7 氰化厂生产过程中的取样

55.7.1 样品分类

氰化试验和生产检测的样品可分成固体样品和液体样品两种。因为在氰化法提金的过程中,金同时存在于固体和液体中,所以在氰化试验和生产检测中,液体样品与固体样品有着同等重要的作用。

固体样品包括原矿样和各种产物样。原矿样是试验生产中的原料样,由于氰化的对象不同,原矿样又可分成矿床样、选矿产物样、焙烧渣样等。产物样为氰化过程中的中间产物分为氰渣样、氰尾样及金泥样等。氰尾样品可直接从排放的尾矿中采取,可不经洗涤和过滤,直接将全样烘干后制样,所以氰尾样品中包括液体含有的已溶金属量。氰渣样则是把氰尾样经充分洗涤,除去样品中已溶的全部金属,只剩下固体中含有的未被浸出的金属量。

液体样品可分成原液、洗液、洗水、贵液和贫液样等。氰化浸出矿浆(不经稀释和洗涤)中所含的液体称为原液。浸出矿浆经过洗涤后,获得的各级稀释液体称为洗液,而直接作为沉淀金的洗液叫做贵液。浸出后的矿浆在进行固液分离时,由外部加入作为洗涤水的液体叫做洗水,生产中常用贫液作为洗水。贵液经沉淀金、银后产出的残液称为贫液;生产中贫液大部分返回洗涤作业作为洗水,少部分外排的贫液叫做外排贫液。

55.7.2 采样方法

氰化厂的采样工作大多是在物料运输过程中进行的。例如:从矿车、胶带运输机以及其他运输机输送的料流中,从给矿机、溜槽和漏斗的料流中,以及从流动的矿浆和含有可溶性金属及物质的液体中采取样品。

55.7.2.1 矿块(包括细物料)的取样

矿块(包括细物料)的取样方法有:

(1) 抽车取样法。用小矿车运输时,可采用抽车取样法。该方法是每隔一定数量矿车抽取一车作为样品,间隔车数多少取决于运矿的总车数,同时也要考虑所需样品量及矿石粒度等因素。所取的矿样如数量太大,可以进行缩分。为保证样品的代表性,取样前应与矿山地质及出矿单位共同商定具体取样间隔及取样车数等。

(2) 表面攫取法。对车厢内装物料取样时可用均匀布点法,即按一定规则在车厢表面布点,然后在各点取出一定数量的矿样,再混匀作为样品。对块矿可采用按点攫取,对细物料可控点采用探针采样。

(3) 截取法。截取法被认为是最准确的采样方法。利用该方法取样时,一般是连续地或周期地截取一部分流动物料作为样品。根据截取方法,可分成顺流截取法和横向断流截取法。由于横向断流截取法的准确性比顺流截取法好,所以横向断流截取法被广泛应用。断流截取法是按一定相等的时间间隔,从流动物料中截取基本等量的物料作为试样。因为

是截取整个断面的物料,所以即使物料在整个断面分布不均,也能保证较好的代表性。

55.7.2.2 流动矿浆的取样

矿浆取样应在流动状态中采取,以免发生分层现象,影响代表性。矿浆取样常用断流截取法。为了保证能截取全断面,取样点应选在矿浆转运处,并有一定的落差,如溢流堰口、溜槽口或管路口,而不能在溜槽或容器中采取样品。选厂矿浆样品采取的时间间隔一般采用15~30 min,总时间根据要求而定,一般至少取1~3个作业班,若物料放置时间长易氧化或发生其他变化而影响样品代表性,则可适当缩短时间,或一面取样一面制备样品,然后再把制备好的样品均匀混合取其平均样。

55.7.2.3 液体样的采样法

液体是指生产过程中产出的较纯净的液体物料,如贵液、贫液,洗液等。液体样的采样法有:

(1) 虹移取样法。在贮存液体的容器中,采用虹吸管取样,可以连续地从容器中虹吸出试样,并根据需要调整,控制样品量的多少。

(2) 支管取样。支管取样可在流动的管道或中间贮存容器的边壁开一个小口,焊接一小支管,在支管上接一小段胶管,并用管夹调整流量。该方法最适用于密闭的管路中取样。

(3) 截流取样。和矿浆截流取样方法相同,但因需要复杂的采样机械,一般采用于生产流程中。

(4) 舀取法取样。舀取就是从流槽或容器中,用取样勺直接舀取试样。

55.8 合质金分析取样

合质金分析取样主要方法分为水淬法、铸片法和钻孔法。

55.8.1 水淬法

将合质金原料放入洁净的碳精坩埚或石墨坩埚中,在1100~1250℃将其熔化,使用石墨棒或木棒将金属液体充分搅拌后进行浇铸和取样。

将熔融的合质金液体按生产工艺浇铸成合质金锭或阳极板,当金属液体浇铸至熔体总量的四分之一和四分之三时,使金属液体以细流对准浸入铁皮水桶中的木榔头进行水淬,分别取一份水淬样。水桶中残留的细粒必须清理干净,以免混串。

将水淬样放在瓷盘或不锈钢盘中,倾尽水后用洁净的纸盖好,放入电热恒温干燥箱中于120℃干燥1 h,用四分法取40 g颗粒样品,放入编上炉号的试样袋中。

分析水淬样时,要在4 mm以下的小颗粒中混合称取整粒样品,不得切取一粒的一部分,以保证样品的代表性。

当两份水淬样分析结果的差值小于分析方法规定允许分析误差的1.5倍时,以两份样品分析结果的平均值作为报出结果。当两份水淬样分析结果的差值大于分析方法规定允许分析误差的1.5倍时,应重新熔铸和水淬取样分析。

55.8.2 铸片法

将合质金原料放入洁净的碳精坩埚或石墨坩埚中,在1100~1250℃将其熔化,使用石墨棒或木棒将金属液体充分搅拌后进行浇铸和取样。

将熔融的合质金液体按生产工艺浇铸成合质金锭或阳极板，当金属液体浇铸至熔体总量的四分之一和四分之三时，用铸片模接取铸片样各一片。待样品冷却后，用号码钢字头打上炉号。

当两个铸片样分析结果的差值小于分析方法规定允许分析误差的 1.5 倍时，以两个样品分析结果的平均值作为报出结果。当两个铸片样分析结果的差值大于分析方法规定允许分析误差的 1.5 倍时，该炉合质金应重新熔铸，并改用水淬法取样。

55.8.3 钻孔法

除去合质金锭表面全部外来物，沿锭的两条长对角线的四等分点处钻 5 个孔，钻头转速为 50 ~ 80 r/min，必须将锭钻穿，当钻样呈丝状时，要用剪刀将其剪成碎屑。钻屑经磁铁处理后混匀，用四分法取 20 g 作为分析用样品。钻取的样品必须尽快进行分析，以免样品中的贱金属氧化，造成金的成分分析偏差。

55.9 粗银的取样

对粗银的取样要遵循以下两个原则：

（1）取样时间原则上在交接粗银锭时，称量后立即取样。如有必要，在卖方进行交易取样时，应从熔融的粗银熔体中取样。

（2）取样方法应保证所取试样能代表批量的平均含量。

批量是指取样时交易双方当事人之间所规定的单位粗银锭量。原则上，一坩埚或一炉所生产的粗银锭为一批，但是当各坩埚或各炉的粗银锭平均品位在技术上已知，且相互之间无太大差别时，也可以数坩埚或数炉为一批。

55.9.1 粗银锭的取样

55.9.1.1 取样程序

从粗银锭取样按以下顺序进行：

（1）抽样。从一批粗银锭中抽取所规定锭数的粗银锭，所抽出的银锭为一次试样。

（2）采取样品。从一次试样中，以钻孔法采取粗银锭钻屑，所得试样为二次试样。

（3）试样制备。收集二次试样，对于银质量分数为 80.0% ~99.9% 的试样，可直接把钻屑经磁铁处理后混匀用四分法制成分析用试样；对于银质量分数为 30.0% ~79.9% 的试样，经磁铁处理后采用水淬制样法，制备成分析用试样。

55.9.1.2 抽样

在一批银锭中，以一定间隔，按表 55-1 抽取所要的粗银锭数，其抽取点应随机决定。

表 55-1 一次试样的抽取

批 大 小	一次试样取锭数	批 大 小	一次试样取锭数
<10 锭	该批全取	20 锭≤批 <50 锭	15 锭
10 锭≤批 <20 锭	10 锭	50 锭≤批	25 锭

55.9.1.3　采取样品

从一次试样采取样品，是从按照表55-1规定抽取的粗银锭，以钻孔法钻取所需要的试样量，原则上每锭沿锭的一条长对角线的四等分点处钻3个孔，收集全部钻屑。

所需要的试样量如下：

（1）以水淬法制备成分分析用试样时为250 g以上。

（2）以钻孔法制备成分分析试样时为100 g以上。

当一次试样少，以至二次试样量不足所需要量时，可以增加钻孔数，即每锭沿锭的两条长对角线的四等分点处钻5个点。但是，当一次试样所取锭数在2锭以上时，各粗银锭的钻孔数应相同。

55.9.1.4　试样制备

A　钻孔法制样

器具和材料：台钻或手电钻（钻头直径5～10 mm），磁铁。

取样：沿粗银锭的两条长对角线的四等分点处钻5个孔，钻头转速为50～80 r/min。必须将锭钻穿，当钻样呈丝状时，要用剪刀将其剪成碎屑。对于银质量分数为80.0%～99.9%的试样，钻屑经磁铁处理后混匀用四分法取100 g作为分析用样品。

用钻孔法制样时应注意：

（1）钻孔前必须用刷子将粗银锭表面刷干净。

（2）试样收集盘应有足够大小，以防止钻屑散失。

（3）须用浸过丙酮的布片预先将钻头擦洗干净。

（4）钻孔时，应注意钻屑的氧化，切不可使用油或其他减磨剂及冷却剂。

B　水淬法制样

（1）适用试样。适用于银质量分数为30.0%～79.9%粗银的取样。

（2）将按A法制得的二次试样，用磁铁除去在钻孔操作中混入的铁粉后，移至光泽的纸上，重复折成直角使其充分混匀，再以小型二分器分取约200 g，准确称量。

（3）冷却槽。使用直径约300 mm、深度为300～400 mm的木槽或缸，其中装有1/2容积的水。为能迅速处理水淬后的试样，要将铜或搪瓷等材质制成的圆底容器置于木槽底部，以接收水淬试样。

通常使用直径约75 mm，高度约200 mm的圆筒状木片或竹筒原材料制成。

（4）熔融。将准确称量的试样置于有盖的1号石墨坩埚中，加盖后于熔融炉中强加热10 min左右，使其熔融。熔融炉可任意选择。试样全部熔化后，立即从炉中取出，并取下盖子。

（5）试样制备。将以上熔融物立即注入预先安装在冷却槽内的圆筒状木片或竹筒的侧腹部，进行水淬，注入速度与流水速度相当。将所得的颗粒状试样移入碗状容器中，以倾泻法将水除去，以不致使试样表面氧化的温度迅速干燥后，称其质量。

附着于坩埚内的试料可用坚固的金属刀削下，除去坩埚屑，称其质量，并加在上述制取的水淬试样质量中。

（6）分装。制得的水淬试样放在瓷盘或不锈钢盘中，倾尽水后用洁净的纸盖好，放入电热恒温干燥箱中于120℃干燥1 h，用四分法取50 g，放入编上炉号的试样袋中。分析水淬样时，要在4 mm以下的小颗粒中混合称取整粒样品，不得切取一粒的一部分，以保证样品

的代表性。

由于铅、硒、锑等杂质元素在熔融时变成了氧化物而成渣，熔融前后试样质量有变化，因此分析品位要校正，以消除由水淬法制备试样所引起的误差。其校正公式为：

$$\text{粗银品位} = \text{水淬试样的银品位} \times \frac{\text{熔融后质量}}{\text{熔融前质量}}$$

55.9.2 熔融粗银的取样

根据粗银锭中银质量分数的高低，取样方法可分为水淬法和舀取延展法。水淬法适用于银质量分数为 30.0% ~ 79.9% 粗银的取样。舀取延展法适用于银质量分数为 80.0% ~ 99.9% 粗银的取样。

55.9.2.1 水淬法制样

A 粗银锭的熔融及取样工具

熔融炉：可任意选择。

坩埚：使用有盖的石墨坩埚，其大小根据所处理的粗银锭量的多少而定。

搅拌棒：用优质的石墨棒或磨光的铁棒。

试样匙：使用木炭匙，或优质石墨匙舀取粗银锭试样，并以磨光的铁钳夹住这些匙子进行取样；也可以用磨光的小铁匙舀取粗银锭试样。

冷却槽：使用直径约 300 mm，深度为 300 ~ 400 mm 的木槽或缸，其中有 1/2 容积的水，为便于迅速处理水淬后的试样，可在木槽底部放置铜或搪瓷材质制成的圆底容器。

木炭匙是使用灰分少而致密的木炭制成。将直径约为 50 mm 的优质木炭切断成 50 ~ 60 mm 长，用锉刀等工具将其精细加工成 L 形，并将其水平部上面削成匙形。用于舀取延展法采取粗银锭的试样匙，使用直径约为 5 mm 的钻头，在匙形部钻至适当深度，以便能采取球状或圆筒状试样 1 ~ 2 个。

B 试样制备

将一分批的粗银锭置于适宜大小的石墨坩埚中，用石墨粉覆盖在粗银锭上面，加盖后放入熔融炉中强加热，使其熔融。粗银锭全部熔化后，从炉中取出坩埚，移去盖子，细心将熔渣扒除后，用预热的搅拌棒充分搅拌，然后用预热至与熔融粗银温度相同的试样匙，尽量从熔体的深部舀取试样 1 ~ 3 次，注入冷却槽的圆筒状木片的侧腹部进行水淬。将这水淬的试样移入碗状器皿中，以倾泻法将水除去，以不致使试样表面氧化的温度迅速干燥后，称量，作为水淬试样。

55.9.2.2 舀取延展法

舀取延展法取样方法为：

(1) 粗银锭熔融并细心扒除了熔渣后，用预先加热的搅拌棒搅拌均匀，然后用预热至与熔融物同一温度的木炭匙 2 ~ 3 支，依次尽量从熔体的深部舀取试样，在室温静置冷却后，从木炭匙取出球状试样，装入试样袋中。

(2) 从球状试样称取分析试样时，先将球状试样放入退火炉中退火，然后放在磨光的铁砧上，以舀取时的上面仍然作为上面，用小锤敲成扁平状，再次退火后在轧片机上将样品延展成厚度为 0.20 ~ 0.25 mm 的片状后，用锋利的剪刀剪成细片。

55.9.3 粗银熔炼的取样

清除液面油渣，用石墨挡片挡住液面残渣，防止浇入锭中。浇铸时，熔体温度要在

1200℃ 左右，浇铸液流要稳，液浇要正中，不要冲刷模壁，模内熔体要稳定徐徐上升，让气体充分排出。取样选择在当浇铸完 1/4、1/2 和 3/4 产品时各取一块化验片状试料件，以化验确定成色。

55.10 纯金、纯银的取样

55.10.1 纯金熔炼的取样

清除液面油渣，用石墨挡片挡住液面残渣，防止浇入锭中。浇铸时，熔体温度要在1250℃左右，浇铸液流要稳，液浇要正中，不要冲刷模壁，模内熔体要稳定徐徐上升，让气体充分排出。取样选择在当浇铸完一半产品时取一块化验片状（或棒状）试料件。

55.10.2 纯银熔炼的取样

清除液面油渣，用石墨挡片挡住液面残渣，防止浇入锭中。浇铸时 熔体温度要在1200℃ 左右，浇铸液流要稳，液浇要正中，不要冲刷模壁，模内熔体要稳定徐徐上升，让气体充分排出。取样选择在当浇铸完 1/4 和 3/4 产品时各取一块化验片状（或棒状）试料件。

55.10.3 纯金锭仲裁取样

纯金锭仲裁的取样按以下程序进行：

（1）器具和试剂。台钻或手电钻（钻头直径 5 ~ 8 mm），磁铁、盐酸（优级纯）、乙醇和丙酮（优级纯）。

（2）取样。每批按金锭数的 20% 取样，但不得少于 1 个锭，特殊情况可逐锭取样。具体方法为：

1）单锭取样。在锭的两大面上作对角线，中心点至顶角距离的 1/2 处为取样点，共取 4 点，见图 55-2（*a*）。

2）两个或两个以上金锭的取样。取样点按照 $2n$（n 为锭数）规定进行。将金锭排列成长方形，作每块金锭的两大面平行于长边的中心线，与长方形对角线相交处为取样点，见图 55-2（*b*）。

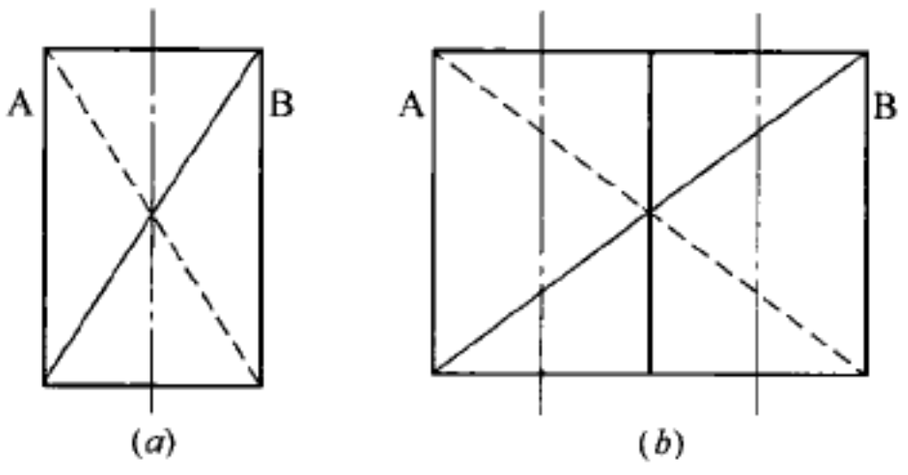


图 55-2 取样点示意图

A—浇铸面取样点；B—底面取样点

（3）试样的制备。试样的制备方法为：

1）用 5 ~ 8 mm 钻头钻取金锭，钻取深度不小于锭厚的 2/3。将钻取的试样经磁铁处理后混匀用四分法缩分为 6 份。供需双方各一份，仲裁机构两份、副样两份由企业保存。

2）试样质量按一级、二级金锭每份至少 30 g，三级、四级金锭每份 5 g。

3）为避免试样表面污染，在分析样品前，可用热盐酸（1 +1）淋洗 5 min。用水洗净后用酒精或丙酮冲洗 2 次，在烘箱内于 110℃ 烘干。

55.10.4 纯银锭仲裁取样

根据银锭数的不同进行取样：

(1) 每批按银锭数的 10% 抽样,但不得少于一锭。特殊情况下,可逐锭取样。取样时,银锭表面不得有灰尘及油污等外来物。

(2) 单锭取样方法。在锭的两个大面上作对角线,其中心点距两边顶角的 1/3 和 2/3 处为取样点,共取 8 点,见图 55-3(a)。

(3) 两个或两个以上的锭取样方法。取样点按 $4n$(n 为锭数)规定进行。将银锭平行排列成长方形,在每个锭的两个大面上,作边长的平行线,将锭宽分成 3 等分,再作两个面的对角线,平行线与对角线相交处为取样点,见图 55-3(b)。

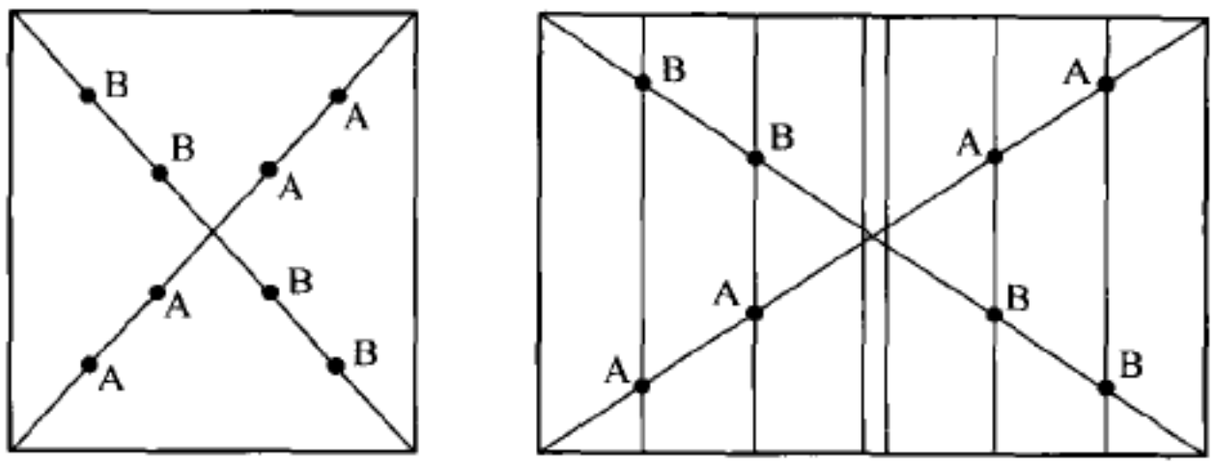


图 55-3 取样点示意图

A— 一面的取样点;B—另一面的取样点

(4) 试样的制备。用直径 12 mm 钻头钻取试样,钻取深度不小于锭厚的 2/3。将取得的钻屑经磁铁处理后混匀,用四分法缩分至不少于 300 g,分为 3 份(每份 100 g),一份由供方保存,一份由需方保存,一份仲裁分析用。

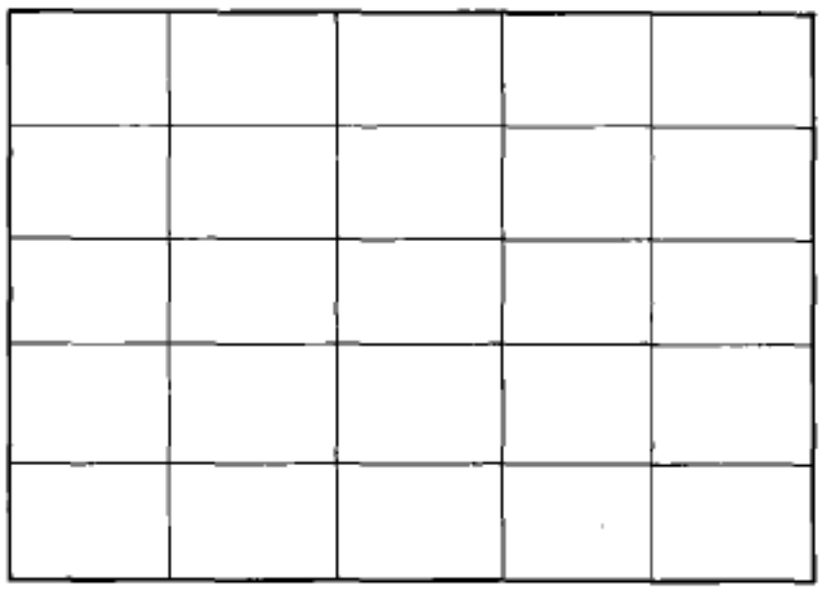


图 55-4 银粒取样

55.10.5 银粒仲裁取样

按银粒袋数的 10% 取样,将抽样的每袋银粒分别倒在清洁的平面上,铺成厚度不大于 5 cm 的长方形平面。将平面等分成 25 个格(见图 55-4),用清洁的取样工具从每一格中,随机抽取等量试样,将试样集合在一起,总量不少于 300 g,经混匀缩分后分成 3 份(每份 100 g),一份由供方保存,一份由需方保存,一份仲裁分析用。

55.11 贵金属催化剂和二次资源废料的取样与加工

在贵金属的二次资源中,金属的含量往往高出矿产资源中的几个数量级。因此,对二次资源废料中贵金属进行综合回收和利用,不仅可以变废为宝、减少环境污染,而且具有重要的经济价值。然而,在进行这一工作之前需预先对其含量进行准确的分析。由于贵金属催化剂在化学工业中的重要性,新的或失效的贵金属催化剂数量相当庞大,加上其他二次贵金属资源废料,构成了贵金属的重要再生资源。

催化剂主要用在化学反应过程和汽车尾气净化中。随着使用时间的增长,催化剂会老化、积炭、遭受某些毒物的毒害使部分或全部丧失活性,但其中的贵金属 Au、Pt、Pd、Rh 等含量并未有较大的变化,而元素的分布则变得比新催化剂更加不均匀。为了获得准确的分析

结果，正确的取样方法、方式以及试样的制备、溶解十分关键。

55.11.1 催化剂的分类

用于非均相催化剂的铂族金属催化剂有两类：(1)合金网状催化剂。具有代表性的是硝酸工业中的 Pt、Pd、Rh 三元合金催化网。(2)载体催化剂。用作此类催化剂的载体种类较多，如 $2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 3MgO$、$Al_2O_3 \cdot SiO_2$、$\gamma - Al_2O_3$、硅酸盐、分子筛、活性炭和聚合物等，其形状有小球、棒状、蜂窝状和粉末状等，主要起作用的是所含的金、铂、钯、铑等元素。这类催化剂主要用于石油化学中的催化裂解、加氢、一氧化碳和有机合成，以及汽车、内燃机废气净化等。催化剂中铂族金属的含量除 Pd/C 和 Pt/C 催化剂中 Pd、Pt 为 0.x% ~x% 外，其余催化剂中的铂、钯、铑、铱、锇、钌含量一般为 xx ~ xxx g/t。合金类催化剂的取样通常按贵金属合金分析中的取样方式，而对于工业上使用的载体催化剂，由于种类多，用量大，分析取样是比较特殊的。

55.11.2 载体催化剂的取样与制备

55.11.2.1 机械化取样法

机械化取样法适用于大批量失效催化剂的取样。原料以吨级为单位，称量后被自动送入大型粉碎机简单粉碎，然后进入筛分机。筛分机分为三级过筛，按颗粒大小将物料筛分为粗、中和细料三类，根据原料中贵金属的含量，分别按 5%（或 10%）的比例缩分、磨细和取样。最后，一级分取的样品被磨细至 0.147 ~0.122 mm(100 ~120 目)。将收集取出的样品分成两份，一份作副样保存，另一份烘干测定含水率并按分析要求预处理和测定贵金属的含量。该方法能够得到均匀和具有很好代表性的试样。

55.11.2.2 管枪取样法

管枪取样法适用于桶装的催化剂，具体方法为：

(1)取样枪的制作。采用两种规格的薄壁钢管，加工成套管式的取样枪，内管直径 2.5 cm，管壁依催化剂的颗粒大小和装催化剂铁桶的高度铣成一槽形(为增加内管强度，于内管的不同高度三方开槽)，枪头为锥形(长约 3 cm)，套于外管内，整个枪长约 200 cm。

(2) 取样方式。将取样枪从桶的顶部用力插入直至桶底为止，然后分段拔出外套管，每拔出一段外管，可旋转并振动内管，使取样部位的物料进入管理槽中，待物料以盛装物料主体的方式充入内管后，用力压下外套管，拔出取样枪，然后再活动套管，使内管中的试样流出。用这样的方法，每桶废催化剂取 5 个部位，其中 4 个部位位于铁桶构成同心圆的等距离周边上，1 个部位位于圆心点。

(3) 取样量。废催化剂的颗粒直径一般为 2 ~3 mm，采集的试样质量可依据切乔特经验公式 $Q = Kd^2$ 计算。式中，Q 为最少取样质量，kg；d 为试样中最大颗粒直径(参考值 1.8 ~2.5)，mm；K 为特性系数(参考值 0.05 ~1)。假定特性系数 K 取 0.8，d 值取 2，采集样品应在 3 ~7 kg 范围内。

(4) 试样制备。将上述样品以堆锥四分后即缩减至约 1 kg，置于磨样机中研磨至 0.122 ~0.074 mm(120 ~200)目。将磨细的样品粉末装入含有不同直径的瓷球(约 30 粒)的 3 L 厚壁玻璃瓶中，滚动混匀 30 min，即获得分析试样，盛于磨砂广口瓶中备用。

55.11.2.3 定位排空取样法

对于桶装的催化剂，可先于桶上部铲取约 1 kg 废催化剂，然后依次将催化剂铲出去，到达桶的中部时再铲取约 1 kg，最后于桶底再铲取约 1 kg。然后，将约 3 kg 的样品以堆锥四分后，将约 0.7 kg 的样品研磨至约 0.122 mm(120 目)，再置于瓶中加瓷球混匀，所得试样储存于磨砂广口瓶中备用。

用上述两种取样方法测得的贵金属含量吻合。管枪取样法灵活有效，而定位排空法劳动强度大。当催化剂样品均匀且数量较少时，仅需采取常规堆锥四分法，粉碎后即可得到具有一定代表性的试样。

55.11.3 二次资源废料的取样

贵金属二次资源是指需要回收和再生的各种合金材料、粉末、制成品(如器皿、工艺品、工业元器件等)、化合物、废渣、废液、清扫物等，其贵金属含量从 0.x% ~90% 以上。每年从二次资源中提取的贵金属数量已超过从矿产资源中提取的数量，对这些二次资源废料进行有效地处理和利用，不仅具有重大的经济价值，而且能较好地解决环境污染问题。各国对此项工作很重视，成立专门机构，制定法律来保护贵金属二次资源的回收利用。这就要求在做贵金属二次资源的取样、加工和分析时要十分注意。

取样的基本原理包含两个方面：(1)物质整体的逐渐减少；(2)物质质点尺寸的逐渐缩小。在对于某一物质整体进行系统分类或粉碎、研磨之前，这一整体不应轻易地进行缩减。不同的物料，取样有简有繁，有易有难。

贵金属二次资源废料的取样是一个十分复杂的过程，涉及各种各样的问题。近年来，人们试图用概率和统计学理论来推动取样方法的发展，但仍是一些经验的总结。要掌握正确的取样方法，必须了解它的组成和品种，防止或减少由于取样而带来的差错。

55.11.3.1 贵金属二次资源废料的分类

根据废料的物理形态、性质以及组成，可将贵金属废料分成 5 类。根据不同类型的废料，用不同的取样方法。应当注意的是，即使废料有均匀的形态，贵金属含量存在的差别仍然是可能的。

二次资源废料的种类有：

(1) 含金、银的锭、屑、丝、片状合金废料。

(2) 贵金属清扫物废料。清扫物这一名称源于首饰工业生产过程中产生的清扫垃圾废料。当今，这一名称已经成为一个广泛的概念，几乎包括了贵金属工业中所产生的废料。

(3) 电子工业废料。这类废料的构成十分广泛，主要是成批的电子或电路元件废品，如电阻、电容、晶体管、整流器、继电器以及触点元件等。近些年来，由于计算机的普及，废旧计算机中的硬盘成为贵金属二次资源的新来源。又由于贵金属价格的不断上涨，为节约贵金属用量，复合材料得到了很大发展，且由全面复合和电镀，改为局部复合和电镀；由纯金属镀，发展为合金镀，镀层厚度也越来越薄，使电子工业废料中的贵金属品位迅速下降。

(4) 废液。主要包括废定影液、洗液、废电镀液等。

(5) 阳极泥、淤泥等。

55.11.3.2　二次资源废料的取样方法

A　含金、银的屑、丝、片状合金废料取样

此类废料中贵金属的含量较高，但废料来源不同，其形状、组成各异，如各种加工废屑、废催化网、废工艺品、钱币、首饰等。为了得到具有代表性的试样，需要先在感应炉中熔化，再用以下方法进行取样：

（1）铸锭钻孔取样法。将已熔化的金属注入一定规格的铸锭模中，冷却、称量，再清除表面浮渣，且收集称量。铸锭往往因各部位冷却速度不同，合金成分密度的差异造成偏析，对此类样品，只从一个部位取样不能代表整体含量。正确的取样需沿铸锭的对角线，间隔一定距离进行钻孔或在整个锭表面间隔一定距离进行钻孔，收集全部钻屑，碾细，用四分法分取分析试样。

（2）铸锭锯屑取样法。按铸锭钻孔取样法制得铸锭，然后沿锭的横断面锯开，收集全部锯屑，混匀，最后用四分法分取分析试样。

（3）毛细管法。将一支耐高温的玻璃毛细管插入熔化的金属中，然后拔出，冷却后形成金属棒，再切割成需要的样品数目。

（4）水淬粒取样法。上述两种铸锭取样方法都难以完全解决因偏析而影响取样精度的问题。水淬粒取样法可克服此困难，因为在感应炉中熔化的液体金属是很均匀的。当急冷碎化时，合金成分不会产生偏析，试样是均匀的，且碎化成的颗粒较细和均匀，便于取样分析。物料放入感应炉中熔化成均匀的熔体后，取一定数量的熔体在已预热至与熔体相同温度的石墨小勺或小坩埚中，然后迅速地注入盛有水的大桶中。为了有利于金属碎化和防止急剧汽化，注入熔体时需进行搅拌，桶内备有一个篮子以便于收集碎化后的合金细粒。在桶中用一块悬浮木板，将熔体注入木板上，更有助于合金碎化。最后，收集全部合金细粒，干燥、称量，并按四分法分取分析试样。

现已有一种专用设备，其原理是采用一定体积的水，在吸气器的作用下，加速通过一个文丘里管，在水进入文丘里管前，将熔体注入水中，使其碎化，并迅速冷却；将全部合金细粒烘干，称量。此方法制得的试样颗粒细且均匀，不易被氧化，是理想的取样方法，但取样系统较复杂，只有熟练的操作人员才能有效地完成此项工作。

（5）钮模取样法。充分搅拌熔融的金属，用勺取出并注入小钮模中，然后将金属切割成小块，再按四分法分取分析试样。

对于贵金属清扫物废料的取样由于清扫物中经常混有纤维、废纸、塑料等杂物，需要预先焚烧、磨细、混匀，再用堆锥四分法取样。即先将磨细的物料堆成锥形，沿中心均匀地分成四等分，取对角线的两个四分之一为试样，其余部分留作副样。若所取试样数量过大，可进一步按相同方法缩分。此方法是较古老的且行之有效的方法，对小批量的取样，简单、实用且结果准确。

目前，对大批量以吨计的工业性回收废料，取样所依据的基本原理是均匀化法。其假定前提是，废料是能够完全掺和的，而且能使用自动化的装置进行分样和取样。为满足这一要求，废料在分类基础上进行预处理，如切碎或粉碎。显然，对于粉样、粒状废料（小于 5 mm）采用自动化取样设备是最适宜的。这种设备是专门设计的自动清扫取样机，与样品接触的部分采用不锈钢制造，其核心有一个掺和器和一个旋转采样器构成，掺和器是一个双锥形的总体积约 8 m^3 的容器，可充入 5 m^3 的废料，旋转采样器则由两个一上一下的圆锥形筒组成，

上筒旋转,下筒固定,下筒中有两个完全相对的吊斗连续转动(10 r/min),以收集自上筒落下的物料流中的样品。操作时,废料自漏斗注入掺和器中掺和 15 min,通过阀门使物料落入下面的旋转采样器中,约有 10% 的物料被分出。此物料由一个 500 L 的漏斗进入第二个容积 1 m^3 的双锥形掺和器,混合 15 min 后料样又进入如上述的第二旋转采样器。此方法灰尘少且易于清洁,即使物料没有充分掺和,仍能获得比较正确的结果。

此外,也可以使用一个 4 级取样器,使最终的料样可递减到原始物料的 1/256。

B 电子工业废料取样

电子工业废料中贵金属含量变化很大,因而各种废料取样是最具挑战性的课题。这类废料含铜、铁、镍、锡等,一般熔点较高,不易破碎,需进行二次取样,即首先加一定的熔剂与待处理物料熔成低熔点、易脆的冰铜,再经破碎、碾磨后分取试样。熔剂可用金属铝或硫化物,用硫化物熔炼会产生 SO_2,污染环境。

根据铁、铜、铝三元合金相图的研究和大量实践经验可知,在物料中加入约 50% 的铝,可使合金的熔点低于 1300℃。若物料中本身含铝,可适当减少加入的铝量;若含铁、镍较高,应适当增加。因此,充分了解物料组成是十分必要的。具体步骤是将石墨粉坩埚置于燃油炉上,先加入铝(可用废铝线、铝材、铝器皿),再将取样器中取出的物料加在铝上,加热。首先将物料中的废纸、塑料和其他有机物燃烧、挥发,继续加热熔化铝,并与物料中的铁、镍、铜等反应。这种反应,尤其是铝和镍的反应是一个放热反应。为此,应降低坩埚温度,防止过热而损坏坩埚。同时,应用木棍充分搅拌,使铝与物料充分接触。熔炼结束时,将熔体注入模子中,冷却。收集全部合金和浮渣,分别称量。用颚式破碎机进行粗碎,用对辊破碎机进行中碎,并通过 0.45 mm,用四分法或缩分器进行缩分,所得试样再用棒磨或盘磨磨至 0.111 mm 以下,即可送分析用。

C 废液的取样

对于透明的、混浊的或有少量细微沉淀的废液,只需充分搅动或摇动试液,使沉淀悬浮于试液中,迅速准确量取一部分试液即可送分析用。若沉淀较多,且颗粒较大的废液应经过滤后分别从试液和沉淀物中各取出一部分送分析,然后由两部分结果进行整体含量的计算。

D 阳极泥、淤泥的取样

此类废料常含有一定的水分,故需于 110℃ 烘干、称量,并计算其水分含量。经研磨、过筛(0.175 ~ 0.122 mm(80 ~ 120 目))、缩分后取样。或者用一根直径约 4 cm 的管子从废料堆的顶部直插到堆底取样,然后按前述操作处理试样。

需要强调的是,要将上述量大且不均匀的催化剂或废料制成绝对均匀的待分析试样是比较困难的,因此,在溶样或预处理等条件允许的情况下,检验人员应尽可能地称取较多的试样进行分析,以便使结果具有较好的代表性,减少因取小样(小于 0.5 g)而引起的误差。

55.12 金属锭与高温熔体的取样

纯贵金属及其合金锭的取样,取样量和取样位置十分关键。只有具有代表性的试样,分析检测结果方能为产品是否合格提供依据。纯贵金属(包括半成品和成品)及其合金往往是由含量 99.9% 以上的原料熔炼制成的,其成分单纯及组成明确。取样时,除考虑试样的代表性外,应尽可能不造成下一步试样分解的困难。如果是做仲裁分析,则需严格按有关标准方法进行取样分析。另外,在某些贵金属及其合金的熔炼过程中,偏析现象是始终存在

的,故在取样时也应考虑此问题。

55.12.1 金属锭的取样

大多数贵金属及其合金不能研磨。为了获得分析试样,要用铲、钻、锉、锯、车或铣等方法得到金属屑、片或粉末;若是熔融状态的金属,可舀取液态金属进行粒化。对于金属铸锭的取样,首先除去表面熔渣,然后按下列方式取样:

(1) 方格布点法。在金属锭的顶面或底面上划出大体与边缘平行、距离相等、互相垂直的线而成为方格,以线的交点为取样点。

(2) 对角线布点法。在金属锭矩形顶面或底面上,在画出的一条对角线上取距离相等的奇数点为取样点。

(3) 同心圆布点法。对圆饼状或圆柱状的金属锭取样,可将顶面划分成间隔大致相等的同心圆,在每一个圆圈上布点使各点间长相等,相邻两个同心圆的布点位置应该交错。布点数的多少取决于试样的代表性,偏析大的合金钻孔数应多得多,以便取得可靠的平均值。

(4) 切屑法。为了获得均匀样品,只有将铸件上有代表性的一段全部切屑才能得到,这必须选出一个与其截面相关的中心角。如截面为矩形可取 1/4 切削,如为正方形则取 1/8 切削,如截面为圆形可取 30°角切削。但这种方法因切削金属取样较大,故在实践中很少应用。

(5) 截片法。该方法是实践中推荐的方法之一,可与纵轴相垂直,并以一定距离从试样中锯、铣或车床上加工得到许多片并收集。这可以从偏析合金中取出有代表性的样品,对这种薄片用钻的方式取样。

(6) 压延法。在贵金属铸锭的前期、中期、后期浇铸小型样锭,经洗涤、干燥后,在压延机上压成薄片,再剪碎并混匀。从均匀的锭中取样时,也可沿两条对角线截下,以取得相对的两块角状试样,用重锤锤平煅烧退火并轧成薄片后用剪刀剪下称样。

55.12.2 金属熔体的取样

对于熔融态金属,水淬法是制取粒状试样的最好办法。即在特制的冷水槽中于强烈搅拌条件下,将舀取的熔融态金属注入其中,使其急骤冷却而分散为细粒,收集、干燥、缩分后获得送检试样。熔融态的金属液可分别在浇铸的开始、中间和结尾各舀取一次。水淬可使金属几乎在瞬间内凝固,因而防止偏析,常用于含杂质多和偏析可能严重的铸锭上,但必须是不与水反应且不易氧化的金属才能应用这种方法。因此,该方法主要限于金、银等几种金属的取样。

通常发射光谱测定铸造金属及合金组分时,由于试样的不均匀性,测定的重现性不好,正确的取样及取样工具的使用都很重要。采用熔融态金属取样(要用熔炉、坩埚等)或锭子取样(用钻、锯等)时,应对光谱分析试样中痕量杂质的结果加以注意。对光谱分析而言,偏析合金的取样十分困难,直接测定试样常会得到可疑的分析结果;在这种情况下,可熔炼数量较大的具有代表性的物料,再按取样规则从熔融态中取样。如果合金中有易挥发或易氧化的元素会使处理过程变得困难,可在密封炉中尽可能低的温度下和氩气中熔炼。

在对金属中的气体分析时,由于不同方式处理的金属近表面层中,可能比金属内部含有高出几个数量级的气体量,因而用于测定气体的试样应尽量从金属内部切取,最好选用光滑

和表面积与体积之比尽可能小的致密试样作为测定试样。如果试样存放于空气中,则在分析时应对试样表面重新净化,否则吸着在试样表面的气体杂质会导致分析结果偏高。试样表面的净化方式分为除去试样的表层或从试样表面除去气体两类。

金银锭的特点是较为均匀,可在铸锭上直接取样或将熔融态金属由坩埚注入小的铸模中,冷却后铸锭钻屑取样。某些自然金试样的代表性差,必须熔炼使之均匀后再进行浇铸,以减少偏析。也可采用熔融态金属水淬法,最后取粉碎的金属细粒。该方法非常可靠。

粗铜和粗铅产品锭中金银分布偏析严重,采用随机取 5 块样锭,不去表层(表层与锭内金、银分布不一致),于中下层钻孔,每锭按对角线等分钻取 5 孔,试样加工至全部过 1.651 mm(10 目)筛,再过 0.370 mm(40 目)筛,按筛上筛下质量比取样。该方法具有较好的代表性,并已纳入《粗铜化学分析方法》(YS/T512—2009)、《粗铅化学分析方法》(YS/T248—2007)行业标准。

金铂合金易形成不均匀的固熔体,可取片状小块样,锤锻成任意大小的薄片,并在轧机上碾成薄带。铂和钯合金(大于 10% 的铑和铱)也可轧成薄带。作为化学分析的试样,最好在炉中进行退火和热处理。

丝、管、带材的取样方法是从各部位取样,用丙酮洗去油污,剪细,混匀。

铂、钯、铑和铱的海绵状金属,其中铂和钯的海绵体难以粉碎,尤其是海绵钯。它们的纯度较高,只需充分混匀后,按堆锥四分法取样。

随着分析方法的改进和仪器分析方法的普及,采用的试样量可以越来越少,因而取样方法引入的误差就更得注意。由于金属、合金和矿石的种类繁多,加上熔炼、铸造、研磨和制备等方法的不同,因此提出一个对所有金属、合金或矿石都普遍适用的制样、取样原则是困难的。只有针对不同分析对象,正确地进行取样和样品制备。

56

贵金属的火试金分析方法

火试金方法(The Fire Assay Method)是将冶金学原理和技术运用到分析化学中的一种经典的分析方法,是分析化学中最古老的方法之一。

火试金方法是用加熔剂熔炼矿石和冶金产品的办法来定量测定其中贵金属的含量。该方法具有取样代表性好、方法适用性广、富集效果好等优点,是金、银及贵金属化学分析的重要手段。

56.1 火试金法的特点

火试金法不仅是古老的富集金、银的手段,而且是金、银分析的重要手段。国内外的地质、矿山、金银冶炼厂都将它作为最可靠的分析方法广泛应用于生产。一些国家已将该方法定为标准方法,中国在金精矿、铜精矿及首饰金、合质金中金的测定上,也定为国家标准方法。随着科学技术的发展,分析金、银的新技术越来越多,分析仪器也愈来愈先进,火试金法与其他方法比较,其操作程序较长并需要一定技巧,有许多分析工作者试图用其他分析方法来代替火试金法。然而,火试金法是不可替代的,对于高含量金原料或纯金中金成分的测定,其精确度和准确度是其他直接测定法所不及的。在有关金、银含量的仲裁分析中,火试金分析可以给出令争议各方信服的结果。这是由于火试金法有许多其他分析手段所不具备的独特优点,即:

(1) 取样代表性好。金、银常以小于 x g/t 量级不均匀地存在于样品中;火试金法取样量大,一般取 20 ~ 40 g,甚至可取多至 100 g 或 100 g 以上的样品,因此样品代表性好,可把取样误差减小到最低限度。

(2) 适应性广。几乎能适应所有的样品。从矿石、金精矿到合质金,火试金法都能准确地进行金、银的测定,包括那些目前用湿法分析还解决不了的辉锑矿在内。对于纯金主成分的分析,火试金的分析同样可以获得满意的结果,除了极个别的样品外,火试法几乎能适应所有的矿种。

(3) 富集效率高。富集效率达万倍以上,能将少量金、银从含有大量基体元素的几十克样品中定量地富集到试金扣中,即使富集微克量的金、银,损失也很小,一般仅百分之几。由于合粒(或富集渣)的成分简单,有利于以后用各种测试手段进行测定。

(4) 分析结果可靠、准确度高。南非兰德公司对纯金(大于 99.9%)的常规分析,同一个样品的 74 次分析结果,标准偏差为 0.0058%。国内同类产品 10 次分析结果的标准偏差也在 0.005% 左右。多年来,国内外一些学者试图用新的湿法化学分析或仪器分析去完全取代火试金法,但至今未能成功。有学者比较了溶液中 Au 的 3 种分析方法:AAS、ICP - AES 和试金法,给出了 18 个实验室分析的每一种方法的标准偏差 S,结果是 ICP - AES 和

AAS 法基本一致,但都比试金法稍差。还有学者指出火试金法也适用于金量小于 1μg ~ 1 g 的样品,且准确度和精密度优于其他仪器分析。

56.2 火试金法的基本原理

火试金分析实际上是以坩埚或者灰皿为容器的一种试金方法,种类繁多,操作程序不一,有铅试金、铋试金、锡试金、锑试金、硫化镍试金、硫化铜试金、铜铁镍试金、铜试金、铁试金等。但是,各种新试金方法的熔炼原理和试金过程中的反应仍与铅试金法有许多相同之处。在所有的火试金法中,应用得最为普遍、最为重要的是铅试金法,其优点是所得的铅扣可以进行灰吹。铅试金法与灰吹技术相结合,可以使几十克样品中的贵金属富集在数毫克的合粒中。采用铅试金法,Au 的捕集率大于 99%,对低至 0.2 ~ 0.3 g/t 的 Au 仍有很高的回收率,铅试金对常量及微量贵金属的分析准确度都很高。

以铅试金法为例,简述火试金的原理。铅火试金法主要分为三个阶段:

(1) 熔炼。它借助固体试剂与岩石、矿石或冶炼产品混合,在坩埚中加热熔融,用铅在熔融状态下捕集金、银及贵金属,形成铅合金(一般称作铅扣,也称之为贵铅);由于铅合金的相对密度大,下沉到坩埚的底部。与此同时,样品中贱金属的氧化物和脉石与二氧化硅、硼砂、碳酸钠等熔剂发生化合反应,生成硅酸盐或硼酸盐等熔渣,因其相对密度小而浮在上面,使金、银从样品中分离出来。因此,在火法试金过程中,同时起了分解样品和富集贵金属的两个作用。

(2) 灰吹。把得到的铅合金放在灰皿中,在适当的温度下进行灰吹除铅。灰吹时,铅氧化成氧化铅而渗透于多孔的灰皿中,从而除去了铅扣中的铅及少量的贱金属,金、银及贵金属不被氧化而保留在灰皿之中形成金银合粒。

(3) 分金。以硝酸溶解金银合粒,使银溶解,而金仍然保持固态;将获得的金粒经淬火后称量,可计算出金的含量;根据金银合粒质量与金质量之差,即可求出银的含量。

火试金法完成金、银及贵金属的分离与富集后,除上述测定金、银的质量法外,用王水将金银合粒溶解后,可用多种化学分析方法测定金、银及其他贵金属。

56.3 器皿与设备

56.3.1 器皿

火试金法的器皿有试金坩埚、灰皿和焙烧皿。

试金熔炼用的坩埚一般称为试金坩埚,材质为耐火黏土。

常用的灰皿有水泥灰皿、骨灰 - 水泥灰皿和镁砂灰皿三种。皿的组成和特点为:

(1) 水泥灰皿。用 400 号或 500 号的硅酸盐水泥,加入 8% ~ 12% 的水混匀,在灰皿机上压制。硅酸盐水泥的成分为 CaO 60% ~ 70%、Al_2O_3 4% ~ 7%、SiO_2 19% ~ 24%、Fe_2O_3 2% ~ 6%。水泥是价廉的普通材料。水泥灰皿坚硬,不易开裂,但是灰吹时贵金属损失比后两种大一些。

(2) 骨灰灰皿和骨灰 - 水泥灰皿。骨灰是用牛羊骨头灼烧、磨细、再灼烧得到的,其中有机物必须全部除去。它的成分为磷酸钙 90%、氧化钙 5.65%、氧化镁 1%、氟化钙 3.1%。骨灰的细度要小于 0.147 mm,其中 0.088 mm 的应占 50% 以上。用纯骨灰制的灰皿较松,可

用于粗金、合质金的灰吹。试金分析一般使用骨灰和水泥的混合灰皿,骨灰和水泥按不同比例混匀,加入8% ~12%的水,在灰皿机上压制。不同的人做试验的结果不同,有的认为3:7好,也有认为是4:6或5:5好。骨灰-水泥灰皿比纯骨灰灰皿硬些,但比水泥灰皿松软。用骨灰-水泥灰皿来灰吹,金、银的损失要比水泥灰皿小些。骨灰的制备较麻烦,要经过灼烧、磨细好几道工序才能制成。

(3) 镁砂灰皿。将煅烧镁砂磨细,要求有63%以上通过0.074 mm筛,颗粒0.1 ~0.2 mm的不超过20%。磨细后的镁砂要在几天内压完,否则放置久后又要结块。取85份磨细的镁砂和15份500号水泥,混匀,加入8% ~12%水压制成皿。用镁砂做成的灰皿灰吹时贵金属的损失比前两种小。

焙烧皿为长方形瓷质皿,供样品焙烧除去S、As使用,长120 mm、宽65 mm、高20 mm,一般放20 ~40 g样品,最多可放50 g。

56.3.2 设备

火试金法的设备有:试金灰吹炉、天平和砝码、分金篮及灰皿机和碾片机。

试金用的高温灰吹炉,一般称做马弗炉。这种炉子应具有使空气流通的进气口和出气口,最好能使空气预热并能使其稳定地通过,炉温能均匀地由室温加热到1100℃。

火试金分析法是质量分析法,对试金天平的要求比较严格。中国各地试金分析室大都使用称量20 g、感量0.01 mg的精密分析天平,不少单位已使用感量为0.001 mg的精密分析天平。天平和砝码要求经常校正,根据工作量的大小,其校验周期以一个月或一个季度为宜。

对试金分析专用的分金篮,各国都有特定的规定。日本用铂金或瓷盘制作;前苏联用铂金制作;印度用铂金或石英框架,是由许多小套筒组成,这些小套筒是以铂框架为依托的多孔铂杯或以熔融石英框架为依托的多孔熔融石英杯;中国试金分金篮采用铂金或不锈钢板材制作。

国内外对于灰皿机和碾片机大都没有提出明确的要求;只是要求在制作灰皿时,要使灰皿的成形压力一致;在碾片时要使金银合金片成形一致,以避免因此而增大分析误差。

56.4 主要试剂及其作用

火试金法要加入各种试剂,通过高温熔融,把待测定的贵金属与样品中的基体成分分离。加入的各种试剂所起的作用不尽相同,有的在高温时经化学作用后能捕集样品中的贵金属,称做捕集剂;有的能将样品熔化,并与其中的基体成分化合而生成硅酸盐、硼酸盐等熔渣,叫做熔剂或助熔剂、渣化剂。按照试剂在熔炼过程中所起的作用来分类,试金用的试剂又分为7类:熔剂、还原剂、氧化剂、脱硫剂、硫化剂、捕集剂和覆盖剂。有的试剂只有一种用途,如SiO_2仅作酸性熔剂用,但是另一些试剂兼有几种不同的用途,如PbO既是碱性熔剂,又是捕集剂和脱硫剂。

56.4.1 熔剂

熔剂的作用是将样品中难熔的Al_2O_3、CaO或硅酸盐等基体成分熔化并生成良好的熔渣,从而将样品分解。熔剂按照化学性质分为酸性、碱性和中性三种。

二氧化硅(SiO_2)即石英粉是一种很强的酸性熔剂。

玻璃粉(主要成分是 $xNa_2O \cdot yCaO \cdot zSiO_2$)是一种常用的酸性熔剂,可用来代替二氧化硅粉。玻璃粉中除了含有酸性成分的 SiO_2 外,还有 CaO、Na_2O 等碱性成分,所以它的酸性较石英粉弱,一般 2 ~ 3 g 玻璃粉相当于 1 g SiO_2。通常是以平板玻璃为原料,水洗干燥后在磨矿机中粉碎至 0.246 ~ 0.175 mm。

硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)是一种活泼而易熔的酸性熔剂,它在熔炼中在 350℃ 时开始失去其中的结晶水,并迅速膨胀。因此,在配料中使用过量的硼砂容易引起熔炼时物料溢出,造成坩埚内试样的损失。硼砂能和许多金属氧化物形成硼酸盐,它们的熔点要比相应的硅酸盐低。例如:$CaSiO_2$ 的熔点是 1540℃,Ca_2SiO_4 的熔点是 2130℃,而 $CaO \cdot B_2O_3$ 的熔点只有 1154℃,配料中加入硼砂后,可以有效地降低熔渣的熔点。

硼酸(H_3BO_3)是一种酸性熔剂,它可以代替硼砂。硼酸加热后失去水分,生成造渣能力很强的 B_2O_3。

碳酸钠(Na_2CO_3)是一种便宜、常用的碱性熔剂,在熔融时易与碱金属硫化物作用形成硫酸盐,有时起到脱硫或氧化作用,无水碳酸钠在 852℃ 开始熔化,当加热至 950℃ 时,开始放出少量的二氧化碳而略微分解。

碳酸钾(K_2CO_3)性质和碳酸钠相似,也是碱性熔剂。它的价格比碳酸钠贵。

氧化铅(PbO)又名黄丹粉,是一种很强的碱性熔剂,同时又是氧化剂、脱硫剂和贵金属的捕集剂,所以在铅试金中用途很广。氧化铅与二氧化硅有很强的亲和力,在较低的温度下与二氧化硅化合,生成流动性很好的硅酸铅。火试金法应用氧化铅的目的是捕收金、银,加入的氧化铅定量地被还原为铅。氧化铅使用前必须检查金、银含量,金质量分数应小于 $20 \times 10^{-6}\%$,银质量分数小于 $2 \times 10^{-5}\%$,否则,就不能使用。

四氧化三铅(Pb_3O_4)又名红丹粉,性质、用途和质量要求同氧化铅,其氧化力较氧化铅强得多。

氧化钙(CaO)是一种不常使用的碱性熔剂,价格低廉,能降低熔渣的相对密度,增加渣的流动性。有些试金工作者主张在铬铁矿、铜镍矿试金时加入一定量的氧化钙。

氟化钙(CaF_2)是一种不常用的中性熔剂,它能够增加熔渣的流动性。在某些铬铁矿和铜镍矿的配料中要加入氟化钙。

冰晶石(Na_3AlF_6)是一种很少应用的中性熔剂。含氧化铝高的试样试金时,加入冰晶石能降低造渣的温度。

56.4.2 还原剂

还原剂的一个作用是将配料中加入的金属氧化物还原成金属或合金,借此捕集贵金属。另一个作用是将高价氧化物还原成低价氧化物,有利于与二氧化硅造渣。

在试金分析中常用的还原剂有碳水化合物、碳素类和金属铁。碳水化合物有小麦粉、黑麦粉、玉米粉、蔗糖、淀粉等,其中最常用的是小麦粉。碳素类还原剂中较常用的有木炭粉和焦炭粉。金属铁既是还原剂,又是脱硫剂。面粉($C_6H_{10}O_5$)是试金分析中常用的还原剂,面粉的还原力理论值是 15.3,即 1 g 面粉能还原 15.3 g 铅,但实际上只能还原出 10 ~ 12 g 铅。

56.4.3 氧化剂

加入氧化剂的目的是将试样中的硫化物部分或全部氧化成氧化物,使金属氧化物进入

熔渣中,同时避免了硫化物形成锍(各种金属硫化物的互溶体)而使贵金属受到损失。

硝酸钾(KNO_3)又名硝石,是一种很强的氧化剂。在高温时分解释放出氧,将硫化物及砷化物等氧化成氧化物,控制硫化物对氧化铅的还原能力,以便获得质量合适的铅扣。使用硝酸钾时,必须将试样先进行氧化力试验,然后再计算硝酸钾的需要量,一般以每克硝酸钾能氧化 4 g 金属铅来计算。

硝酸钠($NaNO_3$)性质和硝酸钾相似,价格便宜,可代替硝酸钾。

氧化铅(PbO)与重金属的硫化物共热时,它很容易放出氧气,将硫化物氧化成氧化物(贵金属和铅的硫化物除外)。氧化铅自身被还原成金属。

56.4.4 脱硫剂

脱硫剂是一种对硫具有很强亲和力的物质,它可以把硫从其原来的化合物中夺取出来,并与硫结合。

金属铁(铁钉)是还原剂和脱硫剂。它能将许多金属氧化物、硫化物分解而还原成金属,一般采用 8 号铁线截断成约 16.6 cm 长,视试验料含硫高低加入 2 ~4 根。

碳酸钠(Na_2CO_3)其脱硫反应式为:$MeS + Na_2CO_3 = MeO + Na_2S + CO_2$;生成的 MeO 与 SiO_2 化合生成硅酸盐渣,Na_2S 溶于碱性渣中。含有硫化物的溶渣不同程度上会溶解贵金属,致使熔炼过程中贵金属遭受损失。

56.4.5 硫化剂

在高温时能使 Cu、Ni 等金属及其氧化物转变成为相应的硫化物,叫做硫化剂。目前常用的有两种:

(1) 硫磺是很强的硫化剂,能与金属铜、镍、铁或 CuO、NiO 反应,生成 CuS、Ni_3S_2 和 FeS。

(2) 硫化铁(FeS)能与 Cu、Ni 的氧化物反应,生成 Cu、Ni 的硫化物。

56.4.6 捕集剂

在高温时具有萃取贵金属能力的物质,称为捕集剂,它们一般是金属、合金或者是锍。这些物质的相对密度大,最后沉降在试金坩埚的底部。冷却后的形状像纽扣,叫做扣或试金扣。用铅作捕集剂时,这种捕集了贵金属的金属铅称为铅扣,用锍作捕集剂时叫做锍扣。

铅(密度 11.34 g/cm^3,原子半径 0.175 nm,熔点 327.4℃)是最常用的,也是最有用的捕集剂之一。它的相对密度大,易与渣分离,捕集贵金属后的金属铅,能用简便的灰吹法使铅与贵金属分离,得到一颗组分简单的贵金属合粒,为下一步测定提供了方便的条件。铅对 Ag、Au、Pd、Pt、Rh、Ir、Ru、Os 的捕集效果良好,大部分在 98% 以上,个别的稍低一些。

铋(密度 9.75 g/cm^3,原子半径 0.155 nm,熔点 271.3℃)与贵金属在高温条件下能形成一系列的金属互化物或合金,能定量地捕集贵金属,效果较好。各种贵金属的捕集率分别为:Au 99%、Ag 98%、Pt 98%、Pd 98%、Rh 99%、Ir 98%、Ru 97%。铋扣灰吹时,Os 的损失严重。铋及其化合物毒性很小,这一点比铅试金法优越。

锡(密度 7.3 g/cm^3,原子半径 0.158 nm,熔点 231.9℃)能捕集 8 种贵金属。锡与 Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 和 Os 形成金属互化物,如 $AuSn_4$、$PtSn_4$、$PdSn_4$、$RhSn_4$、$IrSn_7$、Ru_2Sn_7、$OsSn_3$

等。这些互化物随着熔融的锡被富集在锡扣中。

镍锍(密度4.6~5.3 g/cm³,熔点 Ni_3S_2 790℃、FeS 1150℃、Cu_2S 1120℃,三者混合时的熔点800℃以下)也称镍冰铜。其中,起主要作用的成分是硫化镍,还包括来自样品中的(或加入的)铜铁等硫化物。硫化镍捕集贵金属的能力比硫化铜强得多。硫化镍或镍锍捕集贵金属(钯除外)的效率在96%以上,在熔渣中的损失小于4%。

锑(密度6.68 g/cm³,原子半径0.161 nm,熔点630.5℃)捕集 Au、Pd、Pt、Rh、Ir、Ru、Os 的性能良好,回收率达97%以上,在渣中的损失小于3%。锑能灰吹,灰吹时 Os 不损失;这是它独特的优点,也是铅、铋试金所不及的。锑在捕集贵金属的同时,也将 Cu、Co、Ni、Bi、Pb 等重金属捕集,灰吹时也不能将它们除去,所以锑试金法只能捕集成分简单样品中的贵金属。

铜铁镍合金(密度8~9 g/cm³,原子半径 Cu 0.127 nm、Ni 0.125 nm、Fe 0.126 nm)能一次同时捕集 Pd、Pt、Rh、Ir、Ru 和 Os 等6种铂族金属,捕集效果很好,回收率在98%以上,Ir 稍差一些,约95%。但是,下一步铂族金属与大量 Cu、Fe、Ni 的分离困难,操作过程冗长,而且铜铁镍试金需要1450℃的高温,一般试金炉难以达到。

铜(密度8.89 g/cm³,原子半径0.127 nm,熔点1083℃)用作捕集剂。捕集 Pd、Pt、Rh、Ir 的回收率都在95%以上。

56.4.7 覆盖剂

覆盖剂盖在坩埚中的物料上面起隔绝空气的作用,避免炉中的空气与物料之间产生不希望进行的反应。同时,也起到熔炼时阻止熔融物的飞溅、减小损失的作用。常用覆盖剂有下列三种:

(1)硼砂。它比坩埚中其他物料先熔化,最初熔化时,硼砂是很黏稠的,可以防止矿样粉末的损失。硼砂与熔融体结合后,会改变熔渣的酸度。因此,在使用硼砂作覆盖剂时,应注意到这一点。

(2)食盐。常用的、价廉的覆盖剂。Pb、As、Sb 以及 Au、Ag 的氯化物在高温时易挥发,在出炉时有大量有毒的 $PbCl_2$ 白烟冒出,污染环境。这是人们不喜欢用它的一个原因。

(3)硼砂-碳酸钠。这种覆盖剂性能同硼砂,只不过通过调节两者的比例,可以配成与坩埚中的物料相同的硅酸度,不致因覆盖剂进入熔融体而改变渣的硅酸度。

56.5 坩埚铅试金法

熔炼过程起两个作用,一是把样品分解,二是把样品中的贵金属富集到捕集剂(即试金扣)中。

一般样品的熔点很高,不易熔化,要加入适当的熔剂后,才可在较低的温度下熔融,样品中的贵金属才被暴露出来,与加入的捕集剂接触,被捕集到试金扣中。

试金程序根据样品的性质来确定加入的化学试剂,即分别采用面粉法、铁钉法和硝石法进行高温熔炼,在熔融过程中利用氧化剂或者还原剂控制氧化铅的还原。

56.5.1 熔炼反应

在熔炼过程中所发生的反应可分为:还原反应、氧化反应、硫化反应和熔渣的生成四类。

56.5.1.1 还原反应

火试金法中，捕集剂是以金属氧化物和含碳物质的混合物形式加入的（锍试金法除外）。熔炼时，温度升高，金属氧化物被碳还原，生成微粒的金属或合金。它们的颗粒很细，比表面很大，因而与贵金属接触的机会多，这种形态的捕集剂有利于捕集贵金属。

金属氧化物被固体炭还原的反应，可用反应式表示：

$$MeO + C = Me + CO$$

由于二者均为固体，其接触面很小，相互间的扩散作用又很微弱，因而固相间的反应是很缓慢的。用固体炭作还原剂，还原氧化物的反应是吸热反应，必须在较高的温度下进行。氧化铅被固体炭还原，反应在400～500℃时显著，700℃时激烈进行。

56.5.1.2 氧化反应

若样品中含有大量的硫化物，还原力过剩，会使过多的PbO被还原，不但生成的铅扣过大，延长灰吹的时间，而且使具有排除杂质能力的PbO在熔体中相应减少，排除杂质的能力减弱，导致部分杂质进入铅扣中。铅扣中的杂质增多后，会造成灰吹时贵金属的损失或给灰吹带来困难。由于这些原因，在熔炼硫化矿时，常常要在配料中添加一定量的氧化剂，将一部分硫化物氧化除去，使获得质量合适的铅扣。常用的氧化剂是硝酸钾，有时也用硝酸钠。

56.5.1.3 硫化反应

在坩埚试金法的熔炼过程中，有时会发生硫化反应。当以锍作为捕集剂时，有意识地加入硫化剂和金属氧化物，促使硫化反应顺利进行，通过生成的锍来捕集贵金属；对于含Cu、Ni、Fe的硫化矿物的试样，在试金过程中，如配料不当，试样中的S和Cu、Ni、Fe会形成锍，这是不希望发生的硫化反应。因为融体中生成了一层锍介于扣与渣之间，它能捕集贵金属，导致贵金属的损失。

某些金属容易和硫迅速反应，生成金属硫化物，有些金属难与硫起反应，这与金属对硫的亲和力有关。金属对硫的亲和力按下列次序递减：Mn > Cu > Ni > Fe > Sn > Zn > Sb > Pb。

56.5.1.4 熔渣的生成

试金熔炼的目的，是把试样中的基体成分与碱性或酸性熔剂化合生成熔渣，暴露出来的贵金属被捕集剂所捕集。欲使试样中的贵金属定量地富集在捕集剂中，除了与所选择的捕集剂的性能有关外，很大程度上还受熔渣性质的影响。

试金熔炼的成败，与熔渣的性质密切有关。可以说良好的试金扣是孕育在合理的熔渣之中。所以，对熔渣的研究，应予以重视。

布格比（E. E. Bugbee）提出，铅试金的熔渣应该具备下列条件：

（1）应具有试金炉能达到的、较低的生成温度。

（2）在接近生成温度时，它应该是糊状的，以阻止已被还原的小铅粒下降，直至贵金属从机械的或化学的结合状态中释放出来，并与铅生成合金为止。

（3）当加热到略高于它的熔点之上时，熔渣应该是稀薄而易于流动的，使得铅粒容易沉降。

（4）应对贵金属具有小的溶解度，并使熔剂将矿石完全分解。

（5）对坩埚的腐蚀作用较小。

（6）相对密度较小，能与铅很好地分开。

(7) 冷却后应该很容易与铅(扣)分离,而且生成均质的熔渣。均质熔渣说明矿石完全分解。

(8) 应该包含有矿石中的全部杂质。

对熔渣的这些要求,不但适用于铅试金法,也适用于其他试金法;不仅适用于 Au、Ag 的火试金法,还适于铂族金属的试金法。

根据上述要求,必须进行合理配料,硅酸度应控制在一定范围内。如果硅酸度过高,其熔渣的流动性差,会产生半熔融状态,矿渣中易残留铅粒,使分析结果偏低;如果硅酸度过低,则矿渣碱性增强腐蚀坩埚,并需要增高熔融的温度。因此,一般面粉法要求硅酸度为1.5~2,铁钉法为0.5,硝石法要求在0.5~1。关于硅酸度,试金矿渣是由各种金属氧化物与非金属氧化物组成的,其非金属氧化物主要是二氧化硅和硼酸钠。可以把熔渣看作是各种硅酸盐、硼酸盐的熔融体。根据熔融体中酸性成分和碱性成分的多少,把熔渣分成酸性、中性、碱性三种成分。熔渣的酸碱性是以硅酸度来表示的,它的含义是熔渣中酸性氧化物中氧总量与碱性氧化物中氧总量的比值(见表56-1)。

表56-1 熔渣的硅酸度及硅酸盐、硼酸盐的分子式

熔渣名称	硅酸度 k	含 SiO_2 及 RO 形态碱的分子式	含硼砂和 RO 组成渣的分子式
半硅酸盐	0.5	$4RO \cdot SiO_2$	$11RO \cdot Na_2O \cdot 2B_2O_3$
一硅酸盐	1.0	$2RO \cdot SiO_2$	$5RO \cdot Na_2O \cdot 2B_2O_3$
倍半硅酸盐	1.5	$4RO \cdot 3SiO_2$	$3RO \cdot Na_2O \cdot 2B_2O_3$
二硅酸盐	2.0	$RO \cdot SiO_2$	$2RO \cdot Na_2O \cdot 2B_2O_3$
三硅酸盐	3.0	$2RO \cdot 3SiO_2$	$RO \cdot Na_2O \cdot 2B_2O_3$

$$\text{硅酸度} = \text{酸性氧化物中氧原子总数} / \text{碱性氧化物中氧原子总数}$$

一般硅酸度 $k=1$ 称为中性熔渣,$k>1$ 为酸性渣,$k<1$ 为碱性渣。

56.5.2 配料

由于矿石的种类不同,试金配料的方法也不同,按照矿石类型和配料所用试剂的成分,坩埚熔融法的配料方法有:面粉法、硝石法、铁钉法或硝酸钠-焦炭法三种。

56.5.2.1 面粉法

面粉法是最常用的一种配料方法。当试样本身没有还原力或还原力很低时,需要加入面粉作为还原剂。这种方法的优点很多,可以控制铅扣的大小,适用矿种和物料的范围广,适用于硅酸盐矿、碳酸盐矿和氧化矿等。硫化矿经焙烧除去硫后的焙烧矿也能用此方法。

硅酸盐矿为主的样品配料要求是:

(1) 矿渣的硅酸度为1.5~2.0;

(2) 称取试样量30~50 g;

(3) 碳酸钠的加入量为试样量的1.5~2倍;

(4) 硼砂的加入量为试样量的0.2~0.3倍;

(5) 氧化铅的用量应不少于造铅扣30 g的质量;

（6）面粉用量 =30 -（试样量 × 试样还原力）/12。

56.5.2.2　*硝石法*

硝石法是处理还原力强的试样的一种配料方法。利用硝酸钾的氧化作用来减弱试样中的还原力，以获得质量适当的铅扣，使捕集贵金属的效果良好。

硝石法的配料原则为：

（1）配料前须测定试样的还原力，确定硝酸钾的加入量，硝石最好不超过 25 g。

（2）配料后物料总体积不超过坩埚容积的 2/3，过满熔炼时易溢出。

（3）熔渣的硅酸度要求在 10，酸度过大易生成冰铜，造成金、银损失。

（4）氧化铅的加入量是试样总还原力的 12 ~ 14 倍，还原力在 30 以上的是 12 倍，还原力在 30 以下的是 14 倍。

（5）硼砂的用量不少于 5 g。

（6）为使试样中的硫分解完全，碳酸钠最少加入与试样量相等；另外，加入硝酸钾用量的 1/4。

在试金分析工作中利用计算的方法进行配料是必要的，但在实际工作中，送来的样品，往往难以知道它的组分、含量，这就需要凭眼睛的观察和经验来鉴别。

56.5.2.3　铁钉法或硝酸钠 - 焦炭法

A　铁钉法的配料原则

铁钉法的配料原则为：

（1）必须配成 0.5 硅酸度的渣。碱性熔渣有助于脱酸。硅酸度超过 1.3 会形成冰铜。

（2）碳酸钠的用量是根据样品中所含的二氧化硅和硫化物的量而定，一般应为加入样品量的 2 ~ 3 倍。

（3）氧化铅的用量一般是 30 ~ 50 g。有过量的金属铁存在时，加入的氧化铅在熔炼时全部被还原成金属铅，形成铅扣。氧化铅加入过多，生成的铅扣太大，有弊无利。当试样中含有铅时，根据含铅量的多少，加入的氧化铅可适当减少。

（4）硼砂玻璃的用量要根据样品中含硫化物、金属氧化物的多少而定，一般应以加入试样量的 1/2 ~ 1/3 为宜。

铁钉法不适用于含铜、镍、砷、锑较多的硫化矿，仅能用于含中量方铅矿（PbS）、闪锌矿（ZnS）和黄铁矿（FeS_2）的样品。其基本原理是利用金属铁（即插入的铁钉）作为脱硫剂，将试样中的硫化物分解，并与硫化物生成 FeS，以 FeS 的形式进入渣中：铁钉同时充当还原剂，把氧化铅还原成金属铅，将贵金属捕集。如果样品中含有还原顺序在铁前面的铜、镍、砷、锑、铋等金属，都要被铁还原成金属而进入铅扣，并与铅形成合金，所以这个方法不适用于这类样品。

铁钉法的缺点主要表现在所得到的结果要比面粉法、硝石法的结果差，因为渣中含有金属硫化物。这样的熔渣对贵金属有一定的溶解能力，这是结果差的一个原因。另外，在铁钉拔出时，钉上挂有铅。

B　硝酸钠 - 焦炭法

硝酸钠 - 焦炭法与铁钉法有相似的地方，但是在本质上有区别，它要比铁钉法优越。该方法是利用硝酸钠在低温时起氧化作用，将样品中的硫化物全部氧化成硫酸盐，同时硝酸钠

自身分解。当温度升高,焦炭开始发生还原反应,把加入的铅化合物还原成金属铅,来捕集贵金属。利用低温时氧化、高温时还原的方法,可将样品中的硫化物全部氧化成硫酸钠,熔渣中不含硫化物,这是与铁钉法本质上的区别。为了增加熔渣的流动性及使硫化物中的硫成为硫酸钠,配料时需要相当量的碳酸钠。此方法和铁钉法一样,也是加入固定量的氧化铅,用过剩的还原剂把它全部还原成金属而形成铅扣。这些都是与铁钉法相似的地方,适应的矿种也与铁钉法相同。

硝酸钠-焦炭法的配料:氧化铅、碳酸钠、硼砂的加入量和熔渣的硅酸度与铁钉法相似,即加入定量的氧化铅和大量的碳酸钠,硼砂的加入量是样品质量的1/2~1/3。硝酸钠的加入量为:含黄铁矿在20%以下,加入25 g;在20%以上,加入50 g。焦炭加入2 g。要求熔炼时在低温(600℃左右)下保持30~40 min,使硝酸钠与黄铁矿缓慢作用。如果温度太高,反应剧烈,熔融体会外溢。

56.5.3 影响熔炼的要素

虽然铅试金的配料有各种不同的方法,但它们的共同点是都用铅作为捕集剂。铅的熔点低(327.4℃),相对密度大,易与熔渣分离,这是铅试金的优点。也因为铅的相对密度大,易于沉降,若没有掌握操作要领,在造渣期间升温过快,使铅沉降得太快,会影响捕集效果。造渣期,在温度800℃左右时,应保持20~30 min。这时坩埚内的物料开始熔化,成黏稠的糊状物,配料中的氧化铅也已经还原成微粒状的金属铅。由于试剂之间及试剂和试样之间起作用,产生的气体(如二氧化碳等)要冲出熔融体。当气体冲破糊状的熔融体时,发出响声,气体的逸出起了搅动作用,使糊状物不停地蠕动。糊状物的蠕动,使金属铅粒上下左右移动,增加了铅粒攫取贵金属的机会;当铅粒与试样中暴露出来的贵金属接触,就把贵金属捕集到融铅中;贵金属被铅捕集主要在这个时期。当微粒铅相互碰撞,颗粒增大到一定程度时,就开始下降;在下沉的途径中,遇上暴露出来的贵金属,也能把它捕集到铅中,但这种捕集的机会比较少。如果在造渣期间升温太快,试剂与试样之间的作用还不完全,试样中的贵金属还没有全部暴露出来,铅粒还未充分地捕集贵金属,因温度升高熔融体变得稀薄,铅粒沉到了坩埚底部,致使捕集贵金属的效果不好。

气体逸出时产生的响声,在炉外也能听到(指电炉)。当响声停止,表示坩埚内的反应基本结束,可以迅速升温,使熔渣的黏度降低,让捕集了贵金属的铅粒顺利地下沉,达到铅扣和熔渣的分离。根据试样的性质和采用的配料方法,升温到所需的温度后,保持10~15 min,即可以出炉。

试金中所用的试剂和试样要充分混匀,增加它们之间的接触面,以便熔炼时试剂与试样之间的反应顺利地进行。试剂的颗粒要细,这样反应后生成的铅粒微小,比表面大,从而增加了捕集贵金属的机会。试样磨得越细,其中的贵金属越容易暴露出来,因而提供了被铅捕集的条件。

同时,要注意贵金属的玷污。随着铅试金捕集贵金属范围的扩大,现在铅试金法已经不局限应用于金、银,还富集铂、钯、铑、铱,甚至也可用铅试金法富集锇、钌。在富集这些贵金属时,常常加入其他贵金属作灰吹保护剂,这些作为灰吹保护剂的贵金属在另一场合又是被分析的对象。因此,必须保持所用器皿、桌面、工具的清洁。若掉以轻心便会玷污试样和试剂,引起技术事故。在试样的加工和熔炼过程中,也要避免高品位的试样

玷污低品位的试样。因玷污而造成的技术事故常常不易察觉,会产生错误的结果,这点应引起充分的注意。

56.5.4 灰吹过程及影响因素

56.5.4.1 灰吹过程

灰吹是铅试金中贵金属与铅分离的重要手段。在灰吹时,先将灰皿在 800 ~ 900℃ 的高温炉中预热,除去灰皿中的有机物、水分、二氧化碳以及其他的挥发性物质后,再把铅扣放到红热的灰皿上。如果灰皿预热时间不够就放上铅扣,则灰皿中残留的气体逸出,冲破融铅液面,把小铅滴抛出,这个现象叫做“吐唾沫”。铅扣熔化后,融铅的表面被空气氧化,形成一层氧化铅薄膜。熔融状的氧化铅与融铅的表面张力不同,氧化铅能被灰皿表面湿润而吸收在多孔性的灰皿中(毛细管作用),融铅的内聚力大,不被灰皿吸收。熔融的氧化铅从融铅表面上滑下来渗入灰皿中,露出新的表面又被氧化,刚生成的熔融状的氧化铅又被灰皿吸收,如此不断反复,直到铅全部氧化成氧化铅被灰皿吸收为止。在此过程中,只有约 1.5% 的氧化铅呈蒸气挥发到空气中,98.5% 左右的氧化铅被灰皿吸收。金、银不被氧化。随着铅成氧化铅被灰皿吸收后,金、银逐渐浓缩,待这一过程进行完毕,金、银成圆球形的小珠(又称合粒)留在灰皿凹部中央。铅扣中的杂质在灰吹过程中也被氧化,它们氧化的先后顺序与各种金属氧化物的形成热和自由能的大小有关。锌、锡、铁、镍、钴、砷、锑在铅氧化之前,按顺序先后氧化,其中锌最先氧化成氧化锌,锡次之……。铅氧化后,则铋、铜、碲氧化。这些杂质在灰吹时生成的氧化物,有的成气体逸出(如 As_2O_3、Sb_2O_3),有的氧化物能溶解在氧化铅中(如氧化铜),随着氧化铅也被吸收到灰皿中而被除去。

在灰吹过程中,金、银不但与铅分离,同时还能将进入铅扣中的杂质除去。因此,最后得到的金银合粒比较纯净,有利于以后金、银的测定。灰吹过程时间较短,约以 0.8 ~ 1.0 g/min 的速度进行。灰吹手段的快速、简便,分离效果良好,这是其他试金分析所没有的优点,故铅试金法至今被人们广泛采用。

56.5.4.2 影响灰吹的因素

A 灰吹的温度

温度对灰吹的影响是很大的,一般应控制在 850 ~ 900℃,如果温度太低会产生冻结,温度太高又导致金、银在灰吹过程中的损失增加。一般来说,金、银是难氧化的,但是随着温度的升高,金、银的氧化程度也在增加。金、银氧化后,其氧化物随氧化铅吸收到灰皿中,或者散落在灰皿表面,这是金、银损失的主要因素,其量约占全部损失的 90%。另外,金、银在高温下的蒸发随温度升高而增加。

金、银在整个灰吹过程中损失的程度是不一样的。开始时损失很小,随着灰吹的进行,铅量逐渐减少,相应地金、银在铅中的浓度增加,金、银的损失也随着加大,到灰吹后期,当铅量剩下不到 1 g 时,损失大增,特别在灰吹接近结束时,损失最大。

B 贱金属存在时对灰吹损失的影响

在试金熔炼时,除了贵金属进入铅扣外,还有一些易被还原或者易溶解于铅中的元素如铜、铋、硒、碲、砷、锑、镍等也会进入铅扣中。这些贱金属进入铅扣后,铅扣变硬,锤打时易裂口,不但改变了铅扣的物理性能,还会给灰吹带来困难,并且使贵金属的损失增大。其影响主要表现为:

(1)铜。试样中的铜以不同的程度进入铅扣中,灰吹时铜被氧化成氧化铜。氧化铜易溶解在氧化铅中,它与氧化铅一起被吸收在灰皿中。铜进入铅扣后,会使融铅的表面张力减小,增加金、银在灰吹时的损失。当铅扣中的铜达到2.5 g时,对金、银的损失明显增大,尤其是对金的损失影响更为显著。铜量达3.0 g时,灰吹便不能进行,最后在灰皿上留下一颗表面为氧化铜的金属铜粒。含铜的铅扣在灰吹后氧化铜进入灰皿,在灰皿上留下绿色污渍,甚至几乎是黑色的污渍。

(2)镍。氧化镍在氧化铅中的溶解度很小,当铅扣中存在小量镍时形成暗绿色的浮渣,一部分留在灰皿上部,另一部分进入灰皿中,灰皿上略呈绿色。当铅扣中含镍在0.03 g以上时,氧化镍盖住整个融铅的表面,使灰吹停止进行。

(3)锑。锑和铅在液态时能相互溶解,因而铅扣中可能含有大量锑。在灰吹开始时,它最初放出Sb_2O_3的浓烟,在粗铅中含锑不少于2%时,生成黄色熔渣。这种熔渣是由铅与锑的氧化物组成的,一部分浮在融铅的表面上,一部分渗入灰皿中。这种渣凝固时体积膨胀。如大量锑存在时,会因这种膨胀作用而使灰皿崩裂,导致铅液流出。即使小量锑存在也会使灰皿轻微地龟裂,并留下黄色浮渣所形成的特殊凸纹。

(4)砷。砷的性质和锑相似,但是砷不容易进入铅扣中,而且在灰吹温度时,As_2O_3的蒸气压较Sb_2O_3高得多,易挥发除去。由于这两个因素,砷和铅氧化物组成的浮渣不容易生成。

(5)铁。铁是不会进入铅扣的。外来的小量氧化铁溶于氧化铅中,在灰皿上留下暗红色的污渍。

(6)锡。在铅试金的条件下,试样中的锡不易被还原成金属,但因锡易溶于铅,所以一部分锡会进入铅扣中。在灰吹时,铅扣中的锡很快地氧化成SnO_2。由于大量氧化锡的存在,会形成一层不溶性的锡酸铅的黄色浮渣盖住融铅表面,使灰吹停止。

(7)铋。铋是容易进入铅扣中的。铅扣中的铋在灰吹时是不易氧化的,所有的铅都被氧化后,铋仍与合粒在一起,直到最后才氧化而被灰皿吸收,在合粒周围形成一个橙黄色的环。当铅扣中的铋在0.2 g以下,对0.5 mg金和10 mg银没有什么影响;超过0.2 g时,金、银的损失随着铋含量增加而增大,主要损失于灰皿中。

(8)碲。碲对金、银有很强的亲和力,在熔炼和灰吹过程中对金、银造成较大的损失。碲易进入铅扣中,灰吹时不易氧化,量多时不易吹净。当试样中碲的总量在0.2 g以下,熔炼和灰吹过程中对金、银的损失没有明显的影响;当碲量多时,灰吹后的金银合粒中会残留碲。合粒分金时,碲随银一起溶解在硝酸中,使银产生正误差;另外,碲又使银在灰皿中的损失增大,产生负误差。所以,碲的存在使银的误差复杂化。当铅扣中含碲达1.0 g时,不能形成金银合粒。

(9)硒。硒的性质与碲类似,但硒对金、银的影响比碲小。试样中硒的存在量在0.5 g以下,在熔炼和灰吹过程中对金、银的损失没有明显的影响;当硒达1.0 g时,对金、银的损失已很明显,金的回收率由99%降到95%左右,银的回收率由96%~97%降至91%。金主要损失在渣中,银主要损失在灰皿中。当硒的量到达5.0 g,铅扣灰吹结束时,0.5 mg金和10 mg银不能形成金银合粒。

56.5.5 分金操作及影响因素

分金是指金银合粒经硝酸或者硫酸将银溶解除去,金不溶而被分离出来,达到金、银之

间的相互分离。其操作简便,效果良好。目前,分金常用硝酸来进行。首先,将合粒锤成薄片,加入 10 mL 热硝酸(1 +7),于水浴中加热至煮沸,当反应停止后倾出溶液,再加入热硝酸 10 mL(1 +2),继续加热煮沸 20 ~30 min 后洗出金粒,经退火后称量。

分金应注意的问题为:所用蒸馏水不应含有氯离子;所用硝酸应事先预热;分金后的金粒倾洗时不能碰碎,否则结果偏低。

56.5.5.1 分金操作

从灰皿上取下合粒,观察其颜色和形状。一般合粒的形状为圆球形,表面光洁,呈银白色。如果合粒的颜色是黄白色或黄色,表示合粒中金的成分很高,这样合粒中的银将不被硝酸溶解或者溶解不完全,要补加银到合粒中,使合粒中的银量为金量的 3 倍以上,再进行分金。合粒表面粗糙不平或呈结霜状,可能含有铂。取下合粒,在铁砧上锤成薄片、称量,此为金和银的合量。

将合粒置于上过釉的 25 mL 瓷坩埚中,在 650 ~700℃退火几分钟,冷却后,加入 20 mL 煮沸的硝酸(1 +7),在蒸气浴(或低温电热板)上加热。锤扁的合粒应立即与硝酸反应,由银白色变为黑色,并放出氧化氮气体。在加热时,坩埚中的硝酸溶液不应沸腾,如见黑色的合粒薄片在溶液中翻滚,即表示加热温度太高,有可能使金片分散。加热 20 ~40 min,反应停止后,用倾泻法将硝酸银溶液倾出。再加入 20 mL 沸热的硝酸(1 +1),第二次分金的操作和第一次相同。倾出硝酸溶液后,用热的蒸馏水洗涤 3 次,然后把瓷坩埚放在电热板上低温加热,使金粒干燥,再把坩埚移到高温电炉上将金粒退火,这时金粒便从黑色的无定形状态变为黄色的纯金。金粒冷却后称量,为金的质量。前后两个质量的差值就是银的质量。

56.5.5.2 影响分金的因素

在分金过程中有极小部分的金损失在分金溶液中,同时也有一小部分的银留在金粒中。金的损失量和合粒中的留银量与合粒的退火、硝酸浓度、分金温度等因素有关。

A 硝酸浓度

硝酸的浓度应根据合粒中金与银的比例而定,若合粒中银的比例高,则所用的硝酸浓度要小。反之,当合粒中金与银的比例增大时,要用较浓的酸来分金。分金时,应先稀酸后浓酸,不可颠倒。若第一次使用了浓酸,则硝酸与合粒的反应剧烈,合粒易分散,影响金的称量,也使金在硝酸中的损失增加。通常分金时,先用硝酸(1 +7),然后用硝酸(1 +1)。对于含银高金低的合粒用硝酸(1 +8)或硝酸(1 +10)分金一次即可。

B 分金温度

硝酸溶液的温度对金粒的分散很有关系,如将合粒投入冷稀硝酸中,随后加热,金粒易分散。正常的分金应将合粒投入沸热的硝酸中,银溶解完全后,金成一片。分金温度太高,达到了沸腾,也有可能使金粒分散。

C 合粒的退火

锤扁后的合粒,在分金之前,要在瓷坩埚中退火几分钟,可以使合粒中的留银量降低,以及减少金在硝酸中的损失。灰皿上的合粒从炉子中取出后,在冷却过程中,因为金的熔点高,首先凝固的是 $w(Au)/w(Ag)$ 比率很高的合金,形成晶核。进一步冷却,相继在晶核上凝固的金银合金,$w(Au)/w(Ag)$ 比值逐渐减小,最后凝固的部分是富银的金银

合金。

合粒锤扁后,边缘上是富银合金,分金时金的微粒易破裂而损失在硝酸中,富金的晶核部分分金后又会残留多量的银。如果锤扁的合粒在 650 ~ 700℃退火,合粒内部能发生扩散作用,破坏了晶核,并消除了富金和富银部分。因此,退火后的合粒,分金时能降低金的机械损失和银的残留量。合粒退火后分金,可使留银量明显减少。

56.6 渣化法

渣化法是一种简便的铅试金法,样品在碟形的析取皿中与金属铅混匀,上盖硼砂(有时还加少许二氧化硅),在高温炉中熔炼。试样中的挥发性杂质可通过熔炼挥发除去(如硫、砷、锑),非挥发性的杂质与硼砂、石英结合,形成熔渣,贵金属进入熔铅中。这种方法也叫析取皿法。

渣化法不但形式上与坩埚试金法不同,在熔炼性质上也不相同,坩埚试金法属还原性熔炼,析取皿法是氧化性熔炼。

熔炼过程分为以下三个阶段:

第一阶段,物料在关闭的马弗炉中加热熔融。金属铅粒首先被熔化,吸收样品中游离的贵金属。样品中的贵金属硫化物被分解,氧化砷、硫化砷等挥发性物质被蒸发,二氧化硅、氧化钙、氧化铝和氧化镁按它们的酸碱属性与氧化铅和硼砂化合,温度升高时全部造渣。

第二阶段,打开马弗炉的炉门,使空气进入炉内,空气中的氧与样品中硫、砷、锑的化合物反应,生成相应的重金属氧化物(内含贵金属),并与二氧化硅或硼砂造渣。硫、砷、锑被氧化,生成低价氧化物挥发到空气中,或者氧化成为硫酸钠、砷酸钠和锑酸钠。溶解或结合在硫、砷、锑化合物中的贵金属游离出来,被铅所吸收。

第三阶段,将析取皿中的熔融体在关闭的马弗炉升温加热,使熔融体的黏度降低,把所有的铅粒聚集到铅扣中。

渣化法适用于铅扣的提纯、含贵金属的冶金产品和废料。此方法虽然简便,但在操作中不小心就容易跳溅和产生结壳现象,使贵金属损失。另外,析取皿法受器皿的限制,只能取少量样品熔炼,取样代表性较坩埚试金法差,也就是说渣化法的取样误差大。由于以上原因,渣化法的应用远不如坩埚试金法那样广泛。

56.7 铅试金法的应用

56.7.1 地质样品和矿石中金、银的测定

称取 20 ~ 100 g(精确至 0.1 g)试样于试金坩埚,根据试样的化学组成加入有关试剂(Na_2CO_3、PbO、SiO_2、硼砂、面粉等,即所谓配料,见表 56-2 及表 56-3),混匀,上面覆盖 20 g 左右 NaCl(精制食盐即可),放入 900℃的试金炉内熔融 1 h,继续升温至 1100℃立刻取出坩埚,将熔融物倒入铁模中,冷却,取出“铅扣”并除去熔渣。将“铅扣”放入已在 900℃ 预热 0.5 h 的灰皿内进行灰吹。关闭炉门,在 900℃保温,待 “铅扣”全部熔化并发亮后,微开炉门,炉温控制在 860℃左右,灰吹完成后,合粒出现彩虹和“闪光”现象,立即将灰皿移至炉门口,放置片刻,取出灰皿冷却至室温。

表 56-2 常见矿石铅试金配料 (g)

矿石名称	试 料	碳酸钠	氧化铅	硼 砂	玻璃粉	面 粉	铁 钉	食 盐
硅酸盐矿石	30	50	45	10	2~5	3.0		30
碳酸盐矿石	30	45	45	5~10	10~15	3.0		30
硫化矿	30	55	30	10	15~20		3	30
氧化矿	30	45	45	10	10~20	3.0~4.0		30
铬铁矿	30	60	45	20	35~40	3.0~4.0		30
橄榄辉岩	30	45	45	15	20~25	3.0		30
选矿精矿	30	50	30	8	15~20		3	30
选矿原矿	30	根据选矿样品矿种的不同,按上述选择不同的配料方案						
选矿尾矿	30							

表 56-3 普通岩石、矿石的铅试金配料

岩石、矿物及其表面特征	各组分的称取量/g						
	试样	氧化铅	碳酸钠	二氧化硅	硼砂	面粉	其 他
普通氧化矿石。呈泥黄色或浅红色,含高价金属氧化物	50	60	60	5~20	20	3.0	
强氧化性矿石。呈深红色、深黑色,含大量高价金属氧化物,如软锰矿、赤铁矿等	50	60	60	25~45	30	3.0~5.0	
一般硅酸盐矿物、岩石。白色或灰白色,有时含有少量硫化物	50	60	60~80	0	20	1~2.5	
一般硫化物。呈灰白色或深黑色,含较少量硫化物	50	80	60~80	0~10	25	0	硝酸钾 1~5
含硫较高的硫化矿。黑色或灰黑色,含较大量硫化物	25	80	40	20	20	0	硝酸钾 15~25
碳酸盐岩石。密度较小,用 HCl 检查冒大量气泡	50	60	60	30~60	30	2.5~3.5	
焙烧后的矿石。含硫高的硫化物焙烧后再配料	50	60	60	20~40	30	2.5~5.0	
磁铁矿。暗黑红色,黑色较重,具有磁性	50	35	60	60	40	7.0	
铬铁矿。灰黑色,绿黑色较重	50	60	70	60	50	2.5~3.0	氧化钙 15
矾土矿。灰色或略有红色	50	60	70	30	25	2.5	冰晶石 15
蛇纹岩、橄榄岩	50	60	70	30	25	2.5	
钛磁铁矿。深红色,暗黑红色,黑色较重	50	30~35	45	50	20	7.0	
含砷、锑矿石	15	120	15	30	20	5~6	

用镊子从灰皿中取出合粒,刷去合粒底部的杂物,用不锈钢小锤将合粒锤扁,放入30 mL瓷坩埚中,在 650~700℃退火数分钟,冷却至室温,用百万分之一天平称量,此为金银合量。合粒放入原瓷坩埚中,加入 20 mL 煮沸的 HNO_3(1+7),在低温电热板上加热。合粒立即与 HNO_3 反应,由银白色变为黑色,并放出氧化氮气体。反应停止后,用倾泻法将溶液倾出。加入 20 mL 沸热的 HNO_3(1+1),第二次分金的操作与第一次相同。倾出溶液后,用热水洗涤 3 次。倾出坩埚中的水,把坩埚放在低温电热板上加热干燥,再把坩埚移入 700℃左右的高温炉中退火数分钟,这时金粒便由黑色的无定型状态变为赤黄色的纯金。用百万分之一天平称量金粒质量。前后两质量之差即为银的质量。

56.7.2 合质金中金的测定

合质金中金的分析,古往今来国内外都应用火试金法。对于合质金中金的含量范围似乎并没有一致的看法,有的认为是33% ~99.3%,有的则认为应当包括99.5%的金锭。《合质金化学分析方法》(GB/T 15249—2009)给出的金质量浓度范围是30% ~99.90%。

合质金中的主要杂质元素为银、铜、铁、铅、钯、铂、锌。对于大部分金料,其主要杂质是银、铜、铅,另外有的还含有锌、铁、镍、二氧化硅和汞。根据多年来分析实践,国内的合质金中还含有铂、钯、锇、铱等铂族金属,其中铂多一些,锇、铱在20世纪70年代时期的合质金中含有,后来就没有了,这主要是随着合质金中金含量的提高,铂族金属在矿山的粗炼过程中大部分被流失了。

合质金中金的火试金法测定,系称取一定质量的被测试的合质金试料,向试料中定量加入银,包于铅箔中在高温熔融状态下进行灰吹,铅及贱金属被氧化与金、银分离,金银合粒以硝酸分金后称量,用随同测定的纯金标准样品校正计算金含量。具体分析程序请参见相关标准方法。

56.7.3 含金原料和金合金中金的测定

将含金试样加银后包铅片在骨灰皿内高温氧化熔炼,贱金属在铅氧化时被氧化与金、银分离,所得到的金银合粒用硝酸除银,留下的金卷称量后计算出试样中金的含量。在灰吹和分金的过程中,金有一定的损失,分金后金卷中要残留少量的银,在分析的全过程中带金标准样品以校正系统误差。本方法适用于金质量分数为1% ~99%的原料和金合金中金的分析。

56.7.4 金锭和纯金中金的测定

此金锭系指金质量分数为99.95%以下的金锭或金银合金。将金样试料和按一定比例加入的银,用铅皮包裹,灰吹得到金银合粒,打扁碾片后,用不同比例硝酸分离银后,用试金天平称金的质量。

纯金是指金质量分数为99.95% ~99.99%的产品。试样加银后包铅片在骨灰皿内高温氧化熔炼,贱金属在铅氧化时被氧化与金、银分离,所得到的金银合粒用硝酸除银,留下的金卷称量后计算出试样中金的含量。在灰吹和分金的过程中,金有一定的损失,分金后金卷中要残留少量的银,在分析的全过程中带金标准样品以校正系统误差。

56.8 非铅试金法

56.8.1 铋试金法

铋试金法是中国提出的一种新的试金方法,它能定量地捕集所有的贵金属,铋扣也能灰吹,并能简便而快速地使贵金属与铋分离,而且铋和铋的化合物毒性小,这点优于铅试金法,对贵金属的捕集率为97% ~99%,但Os在灰吹时损失大。用铋试金法富集铜镍矿、精矿和尾矿中痕量铑,测定结果的变异系数不大于27%($n=5$)。灰吹时,可加银作保护剂,铋试金法的灵敏度和精密度均能满足地质样品分析的需要,是一种有发展前途的方法,但因成本高,尚未普遍采用。

56.8.2 锡试金法

由于贵金属易与锡生成金属间化合物而被锡捕集,捕集率大于97%,熔炼中的损失小于1%。锡珠适于作银的富集剂,能分解磁铁矿、天然锇铱合金。锡试金法在一些矿山实验室曾应用多年,但由于比铅试金、硫化镍试金的操作繁琐,且锡的相对密度比铅小,又易氧化引起贵金属的损失等原因,使锡试金法的应用尚不普遍。

贵金属与锡形成金属互化物($PtSn_4$、$PdSn_4$、$RhSn_4$、Ir_3Sn_7、Ru_3Sn_7、$AuSn_4$ 和 $OsSn_3$)能被锡所捕集,能将8种贵金属元素同时捕集在一个锡扣中。锡试金法创于1961年。经过试金工作者十多年的努力,先后试验成功了锡对金和6种铂族金属的捕集,还试验了锡扣对银的捕集,锡试金法已用于铜镍矿、铬铁矿、铂矿、黑砂、镍冰铜、浮选精矿等样品中测定贵金属元素。锡试金法捕集贵金属的效果很好,8种贵金属在熔炼过程中的损失都在1%以下。

56.8.3 锑试金法

锑试金法对贵金属(除Ag外)的捕集率大于97%,锑扣能灰吹且Os不损失,这是铅试金和铋试金所不及的,缺点是同时也捕集Cu、Ni、Co、Pb、Bi等重金属,灰吹时又不能除去,使锑试金法的应用受到限制。锑试金适用于某些组成比较简单的样品,如铂族金属单矿物,以及预先经化学处理除去贱金属的富集渣中贵金属的测定。

锑试金是中国首创的一个新试金法,适合富集痕量级,甚至小于0.x ng/g级的Au,并用AAS、AES法准确、快速地测定。

56.8.4 硫化镍(镍锍)试金法

该方法具有熔炼温度低,硫化镍相对密度大,易与熔渣分开,含大量硫化物的试样不必预处理等优点,已被国内外广泛应用,尤其是对高硫、高镍样品的分析。硫化镍扣不能灰吹,对贵金属的捕集率大于95%(Ag除外)。硫化镍扣可用高氯酸分解,残渣中的铂族元素和Au可用中子活化法测定。矿样经硫化镍试金也可用ICP-MS法测定铂族金属元素。用镍锍试金—GFAAS法可测定地质样中超痕量的Au、Pt、Rh和Pd。在新试金法中,硫化镍试金是引人注目的试金法,研究与应用较多。

镍锍试金法是继铅试金法以后另一个优秀的试金法,它适用于捕集铱、钌、锇等铂族金属。对于其他试金法熔炼时有困难的高硫高镍样品,镍锍试金法能充分发挥其特长。镍锍试金法是以硫化镍、硫化铁(和硫化铜)组成的锍来捕集贵金属,其中起主要捕集作用的是硫化镍,因此又叫做硫化镍试金法或锍试金法。

镍锍扣被粉化以后,可被盐酸溶解,银和铜、镍、铁等贱金属进入溶液,金和铂族金属留在残渣中。残渣中的贵金属可用发射光谱法、原子吸收光谱法等方法测定。溶液中的银可以直接用原子吸收光谱法测定。

镍锍试金法有如下的优点:

(1) 熔炼温度低。熔炼的温度条件和捕集剂的数量不受限制。

(2) 分析的物料中可含有近100%的镍或大量的铜。

(3) 对含有大量金属硫化物的试样不需要预先用化学法处理。

(4) 如试样必须预先焙烧,则焙烧渣中最终的含硫量不必严格限制。

(5) 硫化镍有足够大的密度(5.3 g/cm^3),便于与熔渣分开,并容易机械粉碎。

(6) 后期的处理和富集同时进行,并容易完成。

镍锍试金法已经广泛地应用于例行分析中,效果良好,快速简便,3 ~ 4 d 可以分析一批样品,每个样品可测定 6 ~ 7 种贵金属元素。

56.9 铂族金属矿石试金分析

56.9.1 铂族金属矿石试金分析特点

铅试金法在试金过程中可以将金、银、铂、钯、铑、铱、锇、钌 8 种贵金属元素全部定量捕集于铅扣中,大量的共存元素通过硅酸盐造渣被分离。然而,由于获得的铅扣质量很大,痕量的贵金属元素没有得到有效的富集,直接进行分析测定依然比较困难。因此,需要通过灰吹将铅扣中的大量铅氧化除去后,才能使贵金属富集于毫克级的金属合粒中而达到富集的目的。但在灰吹的过程中,Os 几乎全部损失,Ru、Ir 存在明显的损失,Rh、Pd、Pt 有少量的损失,微克级的 Ag 也存在损失,只有 Au 几乎不损失。因此,铅试金法对于金和银的富集分离是十分适宜的。加之金和银彼此之间易于酸溶解分离而以质量法测定,即使金或银含量很高时(如合质金)也能够适应,故铅试金能作为标准方法用于金、银的仲裁分析中。

为了减少在灰吹阶段形成贵金属合粒时元素的损失,通常采取在熔融阶段加入一定量的其他贵金属作为灰吹保护剂,这样可使分析结果得到明显改善。例如:以毫克量级的银作灰吹保护剂,能够减少 Pt、Pd 在灰吹时的损失;毫克量级的金也可作为 Pt、Pd、Rh 的灰吹保护剂。当以 5 mg 的铂作灰吹保护剂时,铅试金法可以定量富集 Pd、Rh 和 Ir。

当采用某种贵金属作为灰吹保护剂时,作为保护剂的金属元素就失去了测定机会。为此,可采用不完全灰吹的方式,即在灰吹时保留 50 ~ 100 mg 的铅。这样合金扣中既能有效地富集全部贵金属元素,也不影响随后用分析仪器(如 AAS、AES 法等)对贵金属元素进行测定。但在这一操作中留铅量比较难于控制,试金操作者的经验常常是很重要的。如果不对试金扣进行灰吹,直接用高氯酸分解铅扣,然后再采用化学或仪器方法测定扣中的贵金属含量,这一操作手续虽然可行,但分解铅扣操作比较费时,铅基体对分析测定的影响仍然需要考虑。从某种意义上来说,失去了铅试金法富集的优点。

56.9.2 镍锍试金法

在贵金属的火法富集中,经典的铅试金法对于金、银、铂、钯和铑的富集能够获得比较满意的结果,尤其是前 4 种元素,但是对于铱、钌和锇的富集却不能令人满意。尽管采用添加贵金属的方法能改善铑和铱的富集效率,然而这无疑增加了分析的成本,也不能一次达到对贵金属元素同时定量富集的目的。除此之外,铅试金手续在灰吹时产生的氧化铅蒸气会污染环境,多年来这一严重问题一直困扰着贵金属分析工作者。为了克服铅试金法的不足,人们不断探索着利用冶金学的原理和技术建立新的火法富集贵金属的方法。于是,这种努力在 20 世纪 60 ~ 70 年代达到了高潮,诸如铋试金、锡试金、锑试金、铜试金、铜铁镍试金和镍锍试金法(或称硫化镍试金法)等相继问世。经过不断的检验,人们发现铋试金能够定量捕集痕量贵金属元素,但对组成复杂的试样,杂质金属容易进入铋扣影响其灰吹,而且成扣能力不如铅试金;锑试金仅适用于某些组成比较简单的样品;锡试金的捕集过程比较复杂,且

不适用于铜镍矿中贵金属元素的捕集;铜铁镍试金法的操作手续更是繁琐,而且试金熔融所需温度高达1450℃,应用受到很大限制;铜试金法具有较好捕集某些贵金属的能力,但铜扣像锡扣、铜铁镍扣一样不能灰吹,其操作远不如铅试金法方便。然而,自从 Williason 和 Savage 首次报道用硫化镍扣捕集南非 Witwaterand 的锇铱矿,并通过分解试金扣、蒸馏四氧化锇进行锇的测定以来,经过广大分析工作者多年来的努力,建立了较为完善的镍锍试金富集痕量或超痕量铂族金属元素和金的方法。长期的分析实践也证明,镍锍试金法是继铅试金法之后另一个很好的干法富集铂族金属元素的方法。

所谓镍锍试金法就是在含有贵金属元素的试样中加入硫和镍化合物(或镍)于高温条件下(约1000℃)熔融,生成的硫化镍作为捕集剂将贵金属元素定量富集到硫化镍扣中,而贱金属氧化物与加入的助熔剂,如二氧化硅、硼砂和碳酸钠一起生成硅酸盐和硼酸盐渣。当混熔物料冷却之后,捕集有贵金属元素的硫化镍因密度大而聚集成扣并沉于坩埚底部,从而与熔渣相互分离。试金扣经粉碎后用盐酸分解可以除去基体硫化镍、铜和铁等,剩下的残渣即为贵金属元素和少量未溶解的贱金属硫化物。该方法对贵金属元素的富集倍数可达 10^4 以上。如果将所得残渣以适当的方式处理,再结合相应的仪器检测技术,就能测定除银外的全部贵金属元素的含量。

纵观镍锍试金法数十年的发展,它经历了这样的一个过程:试金扣的质量由大到小;样品类型由易熔的一般矿石、地质样品到难熔的铬铁矿、角砾云橄岩等;试金扣的后续处理由单一而变成同碲共沉淀相结合;贵金属的测定由化学法过渡到同时多元素仪器分析,如电感耦合等离子体发射光谱(ICP - AES)、电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)、中子活化分析(NAA)和石墨炉原子吸收光谱分析(GFAAS)等。这种变化过程扩大了方法的适用范围,降低了背景空白值和分析下限,有效适应了对岩石、矿物、地质样和环境试样中痕量或超痕量贵金属元素的快速分析。

56.9.2.1 镍锍试金条件

A 试金配料

在镍锍试金配料中,一般常用 $NiCO_3$ 和元素 S 作为镍与硫的前躯体,因为 $NiCO_3$ 含贵金属的空白值通常低于镍粉和氧化镍。但是,随着镍提纯技术的改进,使用碳基镍制成的镍粉具有更低的空白值,如 Au 和 Ir 空白值约小于 0.1 μg/g,Pt、Pd、Rh、Ru 和 Os 的空白值小于 1.0 ng/g。于是,许多分析工作者宁愿使用 Ni 和 S 作为捕集剂,因为镍粉使用量少、空白值低。$NiCO_3$ 的空白值虽低,但是镍化合物的需用量较多,依然会增加空白值。当然,使用高纯试剂减少了试剂空白的影响,但却增加了分析成本。

试金配料所用助熔剂包括碳酸钠、硼砂及二氧化硅,其选择与样品的类型和用量有关。合适的助熔剂量可以保证与样品形成的共融物具有低的熔点和足够的流动性,从而获得较好的贵金属捕集率。对于比较难熔的样品,如铬铁矿、富含 MgO 的矿物等,试金熔融时通常以 $Li_2B_4O_7$ 替代 $Na_2B_4O_7$ 能够获得满意的结果。

熔渣的硅酸度影响硫化镍试金的富集效率,熔渣的酸性太强,其黏度较大,试金扣不易分离;熔渣的碱性太强,碳酸钠与硫会发生脱硫反应,生成的硫化钠又会溶解部分贵金属而进入渣相,导致贵金属的损失。因此,适宜的助熔剂硅酸度对于提高贵金属的富集效率是很重要的。通常在配料时应着重考虑样品中含有的二氧化硅同加入的助熔剂一起所形成熔渣的酸、碱性来确定最佳硅酸度。

B 试金温度和熔融时间

试金温度和熔融时间影响物料的熔融程度以及氧和硫的逸度。只有在到达一定温度并保持适当的时间之后,才能形成熔融的渣相和硫化镍相;只有当两相充分接触时硫化镍才能起到自熔渣相中定量捕集贵金属的目的。因为镍锍试金本身就是高温条件下的液 - 液萃取过程,达到萃取平衡需要一定时间。一般情况下物料在 900℃开始熔融,在 1050℃或者稍高时保持大约 20 min,物料熔融比较充分。

C 试金扣的分解

镍锍试金扣除富集有可供分析测定的贵金属元素之外,基体则是由大量的硫化镍、硫化铜及硫化铁等组成。由于试金扣不像铅试金法那样可以进行灰吹,若将其转入溶液并加速溶解过程,只能先通过机械粉碎,再用酸分解的方法。但是,在粉碎时应避免扣的机械损失。稀硫酸(3 ~ 12 mol/L)能够分解试金扣,但浓度低时分解速度缓慢,而且在含贵金属元素的不溶残渣中贱金属组分高;硫酸浓度较高时,扣的溶解加快,然而又常常析出元素硫。这些都给后续的测定带来困难,同时贵金属在硫酸溶液中也有一定的损失。通常,试金扣用盐酸溶解比较理想。此时,大量的贱金属硫化物被溶解并以氯化物形式进入溶液,银以氯络合物进入溶液,金和铂族金属则留在毫克量的不溶残渣中。残渣经过滤后溶于王水,然后可用不同的分析方法或分析技术进行贵金属元素的测定。在用盐酸溶解硫化镍扣时,已经发现有部分的贵金属损失在溶液中。为了回收进入溶液中的贵金属元素,利用 $SnCl_2$ 还原—Te 共沉淀是较常采用的方法。这样,可以最大限度地提高镍锍试金法测定的准确度。

56.9.2.2 镍锍试金法富集与分离金和铂族金属元素应用实例

由于贵金属元素物理化学性质的相似性以及元素彼此间分离上的困难,对获得的硫化镍试金扣中的铂族金属和金进行逐一分离和测定显然是不现实的。现代快速、高灵敏度、多元素同时检测的仪器分析技术为富集有痕量或超痕量贵金属元素的硫化镍试金扣的分析构建了一个有利的平台。当然,在早期的文献中或者某些特定场合下,利用像光度法等测定试金扣中经分离的单一元素仍不乏其例。近年来,NAA、ICP - MS、ICP - AES 和 GFAAS 等仪器技术广泛用于岩石矿物、地质样品、标准参考物质等痕量或超痕量贵金属元素的分析,其中镍锍试金成为测定这些元素之前的一种重要除去基体的预富集手段。表 56-4 给出了近年来应用镍锍试金富集—仪器法测定金和铂族元素的研究或应用情况。

表 56-4 镍锍试金富集—仪器法测定金和铂族元素概要

测 定 对 象	测定方法	应用和研究内容
参考物质、岩石、地质样品、环境试样、土壤、地幔衍生捕虏岩、宇宙样品、大洋多金属结核	NAA	NAA 测定:小锍试金—NAA 测定研究,试金回收率和扣的溶解损失的 NAA 研究,影响小锍试金—NAA 测定因素研究,Te 共沉淀 NAA 测定及 Te 对 Pt 影响的消除,小锍试金—NAA 测定空白及测定条件研究
地质样品、岩石、参考物质、铜镍矿、黑色页岩、磁铁矿、PGE 物相研究	ICP - MS	ICP - MS 测定:Te 共沉淀、ICP - MS 测定和各阶段损失研究,PGE 和 Au 的 ICP - MS 测定回收率研究,改良的镍锍试金富集 ICP - MS 测定;UV - 激光消融 ICP - MS 测定,小锍试金—ICP - MS 测定
地质样品、地质参考样品	GFAAS	GFAAS 测定,小锍试金物料熔融研究,$Li_2B_4O_7$ 和 $Na_2B_4O_7$ 作助熔剂的比较
精矿、尾矿	ICP - AES	小锍试金—ICP - AES 测定

A 用镍锍试金和碲共沉淀富集地质样品中的铂族元素与金

取一份预先磨细到小于(160 目)的试样 15 g,同 20 g $Li_2B_4O_7$、10 g Na_2CO_3、5 g Ni、3 g SiO_2 和 2.5 g S 混合均匀,然后置于坩埚中于 1000℃熔融 90 min。取出坩埚,待冷却之后分出硫化镍扣。将硫化镍扣在玛瑙乳钵中碾碎磨细,再以 150 mL 的 HCl(20.2 +79.8)加热回流溶解。回流柱为双层套管,长 35 cm,套管内壁镀银并抽真空密封;柱内温度保持 0℃,使用乙二醇/水作为冷却剂。加热回流溶解时,先于 150℃加热 1 h,再于 200℃加热 1 h,最后于 275℃加热 4.5 h。将溶解试样的溶液冷至室温,加入含有 2 mg Te 的 HCl 溶液(1 +9)、23 mL 水和 12 mL 的 $SnCl_2$ 溶液(约 0.2 g/mL),然后将混合物溶液于 150℃加热 25 min 和于 350℃加热 5 ~ 10 min,以便使碲共沉淀聚集。混合物利用纤维素酯膜进行过滤,残渣以 HCl 溶液(1 +9)洗涤数次,将滤膜和残渣一起置于密封容器内以 5 mL 混合酸(HNO_3 + HCl,6 +4)在水浴中溶解(有时甚至需 24 h)。最后,获得的溶液用水稀释定容。在加入 ^{111}Cd 和 ^{203}Tl 作为内标元素后,利用 ICP - MS 对 Os、Ir、Ru、Rh、Pt、Pd 和 Au 进行测定。

B 镍锍试金预富集地质样品的铂族元素

对不同组成的地质样品采用不同的试金配料。试样量和试金熔剂成分按表 56-5 称取。

表 56-5 镍锍试金预富集地质样品配料 (g)

样品名	样品量	硼酸钠	硼酸锂	碳酸钠	氧化镍	硫	二氧化硅	面 粉
土 壤	50	60		30	3.3	9.4	7.5	2.5
水系沉积物	50	60		30	3.3	9.4	7.5	2.5
辉石橄榄岩	20	24		12	2.7	1.8	3	1
铬铁矿	10		33.3	26	11	6	13	1.5
超基性岩	50	36		1.8	2.4	1.8	4.5	1.5

将试样和熔剂混合均匀,转入黏土坩埚中,表面覆盖一层硼砂,放入 1150℃试金炉中恒温熔炼 1.5 h。取出,将熔融物倒入铁模,冷却,取出镍扣。将镍扣粉碎,转入 100 mL 高脚烧杯中,用 40 mL 浓 HCl 加热溶解。保持微沸状态,至有小气泡均匀冒出而无大的气泡冒出。趁热过滤,滤渣收集在微孔滤膜上,分别用 HCl 溶液(1 +3)和水冲洗干净,将滤膜折叠,在红外灯下烤干,进核反应堆辐照,然后进行中子活化分析铂族金属元素。

C 小锍试金富集地质样品中的铂族金属元素

小锍试金熔剂配方为:$Na_2B_4O_5(OH)_4$ 24 g;Na_2CO_3 12 g;Ni_2O_3 2.7 g;S 1.8 g;SiO_2 3 g;面粉 1 g;铬铁矿(或其他类型)样品用量 10 ~ 20 g。

$Na_2B_4O_7(OH)_4$ 由 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 在烘箱中于 100℃烘烤脱去水分后使用,以免在熔融过程中脱水发生喷溅。经试金熔融后,所得锍扣质量约 2.5 g。整个试金过程和扣的处理按图 56-1 流程进行。

56.9.2.3 采用羰基镍粉作原料的镍锍试金预浓集铂族金属元素和扣的处理

为了尽可能降低试剂中铂族金属元素的本底值,试验中采用羰基镍粉作原料。准确称用样品 5 ~ 10 g,用 SiO_2 和 Na_2CO_3 作为熔剂,SiO_2 的用量视具体样品而定。造渣剂为无水硼砂($Na_2B_4O_7$)。所用试剂除羰基镍粉特制外,其余均为分析纯。试金配方为:m(样品):m

(NaB_4O_7)：$m(Na_2CO_3)$：$m(Ni)$：$m(S)$：$m(SiO_2)$ = 10：20：10：1：0.7：(0 ~ 100)。

熔炼过程是将盛有试料的瓷坩埚放入试金炉中于 800℃ 恒温一段时间，然后迅速升温至 1000℃ 左右(具体温度依样品性质而定)，使镍锍捕集剂聚集并沉淀到坩埚底部与熔渣分离。取出坩埚，冷却，打破坩埚，分出试金扣，并在特制不锈钢器皿中将样品磨细。然后，转移到烧杯中，加入 200 mL 6 mol/L 的 HCl(对 1 g Ni 形成的镍扣)，缓慢加热至溶解完全。随后在烧杯中加入少量纸浆，1 min 后趁热过滤，用 30 mL 热的 6 mol/L HCl 洗涤沉淀，以洗净残留的镍，再用 20 mL 去离子水和超纯水洗涤。在 105℃ 下烘干滤纸，用液压机压成圆片状并封在聚乙烯小袋中，用 NAA 法测定。

将试金扣磨细后转移至烧杯中，加入 200 mL 12 mol/L 的 HCl(对 1 g 镍形成的镍扣)盖上玻璃表面皿，在 200℃ 电热板加热溶解 1 h，溶解完全后，稍加冷却，加入 1 mL 含 Te 2 g/L 的 1 mol/L HCl 溶液，用去离子水稀释至 300 mL，然后加入 4 mL 0.2 g/L 的 $SnCl_2$ 溶液，溶液煮沸 30 min 使 Te 和铂族元素共沉淀，冷却至室温后过滤，用 1 mol/L 的 HCl 洗涤沉淀，再用 5 mL 浓硝酸回流溶解沉淀，并由冷凝管顶端加入 5 mL 12 mol/L 的盐酸，90℃ 下续 30 min，保证沉淀完全溶解。冷却后，将样品溶液转移至 100 mL 容量瓶中，用 0.1 mol/L 的 HNO_3 定容。然后，用 ICP - MS 法测定。其流程见图 56-1。

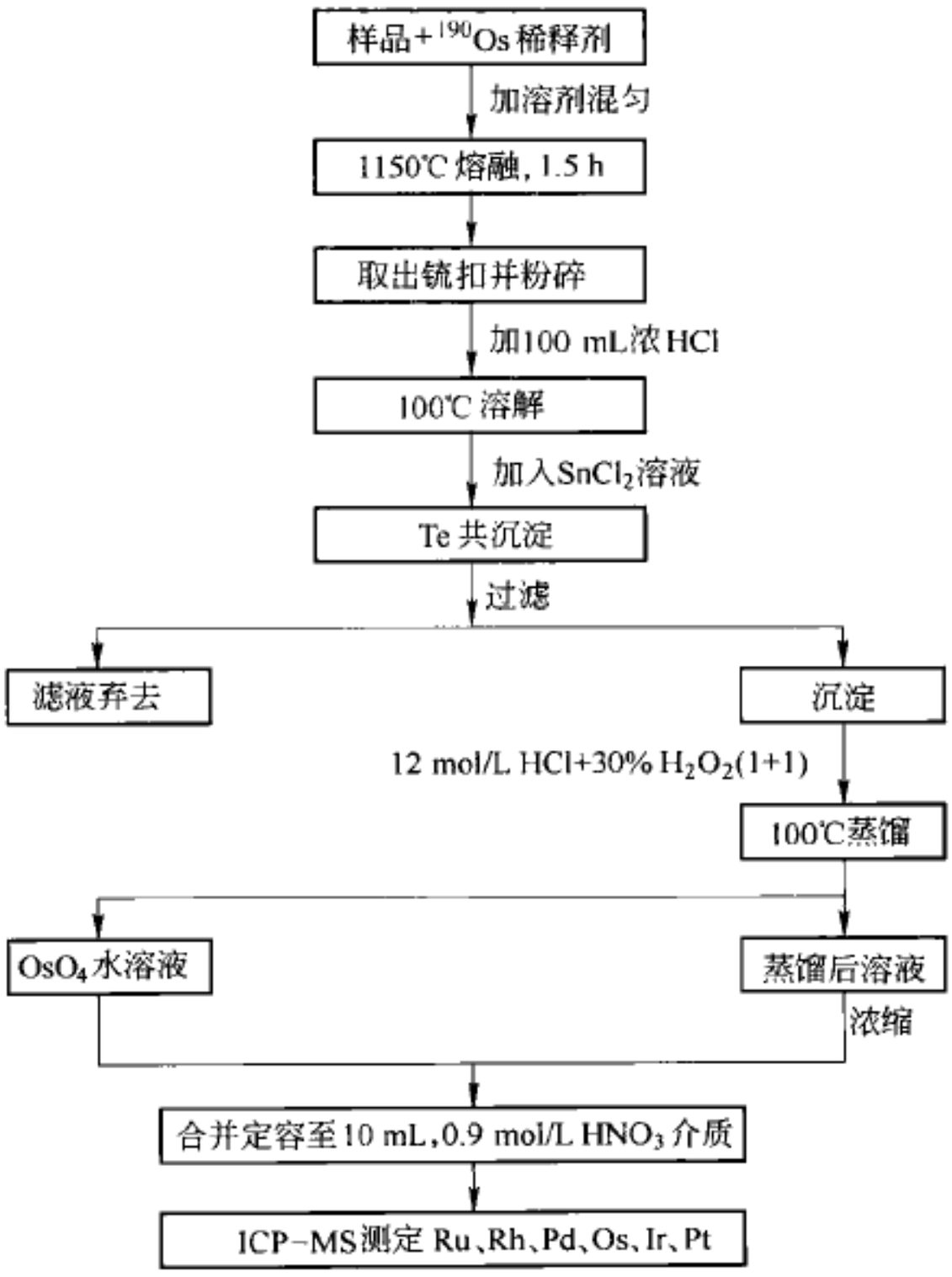


图 56-1 小锍试金富集测定地质样品中的铂族元素流程

57

贵金属的富集与分离

57.1 金的富集与分离

57.1.1 沉淀、共沉淀法

57.1.1.1 无机共沉淀剂

在还原剂的存在下，如二氯化锡、抗坏血酸、亚硝酸钠、莫尔盐、卑磷酸盐等，三价金能够被还原为单质金。采用无机共沉淀剂，如碲、硒、砷、汞、氢氧化铁、硫化物等为载体，与金共沉淀而与贱金属分离。

A 碲共沉淀法

在 3 ~ 4 mol/L 盐酸溶液中，氯化亚锡能够将三价金还原为单质金。有碲的化合物存在时，还原生成碲化金，与碲一起沉淀。其他贵金属（如铂、钯、铑）同时定量沉淀，铑、铱沉淀不完全。除试样中存在的硒、汞同时还原沉淀外，可与大量贱金属元素分离。当有大量铜存在时，少量亚铜玷污沉淀。硝酸的存在会干扰测定，因为具有强氧化性的硝酸能够把还原出来的碲沉淀重新溶解，失去分离富集作用。为此，在溶液中加入少量尿素，或用浓盐酸将溶液反复蒸干，以便将硝酸除去。

该方法的回收率可达 99.8%，对于微克量级的金也能定量沉淀。例如：用还原剂较弱的亚硫酸和盐酸肼还原碲时，带下的杂质更少，空白值更低，用 ^{198}Au 示踪检查此沉淀法富集微克量金的回收率为 97%。

采用碲共沉淀法分离富集已用于滴定法、分光光度法测定金。例如：将碲共沉淀物进行灼烧，王水溶解，水浴蒸干，采用氢醌滴定法，可测定矿样中 0.5 μg/g 以上的金。该方法可用于铜、铅阳极泥、粗铅、贵铅和铋铅合金、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿及毒砂中金的分离富集和测定。

B 硒共沉淀法

在 10% ~25% 盐酸酸度下，氯化亚锡将金（Ⅲ）还原成单质金。加入硒酸后，氯化亚锡将硒还原成单质硒沉淀，与单质金共沉淀。将沉淀进行过滤、灰化，王水溶解后，再以分光光度法分别测定金、铂、钯。1 ~ 20 μg 的铂、钯，在该条件下定量沉淀。单用硒作载体共沉淀金、铂、钯时，对 Pt、Pd 的共沉淀不完全。当加入银、铜、砷混合接触剂能使金、铂、钯定量沉淀，并与大量常见元素分离。共沉淀物中的硒、汞、铊、砷、锑等干扰元素在灼烧和蒸发时除去。碲可加入碘化铵于低温升至 800℃灼烧 1 h 挥发除去。金、铂、钯分别用孔雀绿和 DDO 光度法测定。该方法曾用于测定铜镍矿、碳质页岩、超基性岩等矿石中的金、铂、钯。

C 砷共沉淀法

在 6 mol/L HCl 溶液中，在硫酸铜存在下，以氯化亚锡和次亚磷酸钠作还原剂，此时存在于溶液中的砷、金、铂、钯被还原为单质状态，产生共沉淀，从而使金、铂、钯与其他常见元素分离。

D 氯化银共沉淀法

在含有一定量盐酸的 4 ~ 10 mol/L 硝酸介质中，加入银溶液，使之生成氯化银沉淀。此时，溶液中的金以 Au(Ⅲ)离子状态被氯化银沉淀吸附而产生共沉淀，金的回收率达 98%。但金与氯化银的共沉淀只在过量银离子存在下含二氧化氮的硝酸溶液中进行，如使用预先经加热驱除二氧化氮后的无色硝酸，则金的共沉淀回收率降低至 50% 以下。将得到的金与氯化银共沉淀用王水处理，使金转入溶液，也可使沉淀溶于盐酸中，再用水稀释至 4.5 mol/L 盐酸进行测定。该方法可使金与大量镉、银、铜、铁、镍等分离，可用于银、钯银、钯银钴合金中金的测定。

E 汞共沉淀法

在盐酸介质中，以氯化亚锡作还原剂，将溶液中的金还原成单质金，同时也将加入到溶液中的 Hg^{2+} 还原成单质汞，与单质金产生 Hg - Au 共沉淀，使金与共存离子分离。沉淀经过滤、洗涤后，用 $HCl - H_2O_2$ 溶液分解，以无火焰原子吸收光谱法测定。也可以在含金溶液中，先加汞(Ⅱ)再加锡(Ⅱ)，使金、汞均匀地被还原，经陈化，沉淀黑色致密，回收率在 95% ~ 104%。沉淀用 HCl(1 +9) - H_2O_2(3 +7)溶液溶解，降低了酸度，有利于采用石墨炉原子吸收光谱法测定。该方法仅铁、铂、钯干扰。

57.1.1.2 有机共沉淀剂

有机共沉淀剂分离富集金是近年来发展起来的新方法。与无机共沉淀剂相比较，该方法具有沉淀条件宽，富集效果好，操作简便的特点，应用较广泛。采用的有机共沉淀剂有：硫脲、对二甲氨基苄叉绕丹宁、次甲基蓝及 α - 基苯并噻唑等。

用硫脲沉淀金和银时，铂族金属同时被沉淀。

在 pH =4 时，在丹宁存在下，次甲基蓝也可共沉淀金。该方法优于 Te - $SnCl_2$ 系统和氧化镧体系，可用于在大量碱金属存在下测定金。

金与双硫腙可以从盐酸、硝酸和硫酸溶液中共沉淀，借此可从 Ce、Fe、Pb、Mn、Ni 和 Zn 中分离和测定金。在 pH =6 ~7 时，双硫腙金与 2,4 - 二硝基苯胺能定量共沉淀。与金一起富集的有 Cu、Zn、Co、Ni、Pb、Sn、Cd、In、Ag。

57.1.2 溶剂萃取法

溶剂萃取在金的分析中应用非常广泛，这是因为：(1)金的氯金酸络合物与碱性染料、三苯甲烷染料以及其他有机显色剂所形成的络合物不溶于水，而易溶于有机溶剂，因而在此基础上建立了一系列高灵敏度、高选择性的方法，即萃取光度法。(2)金的氯金酸络合物，经溶剂萃取后所形成的萃取络合物，可以直接用原子吸收光谱法测定，这不但使操作简单快速，而且还提高了原子吸收光谱法测定金的灵敏度。

金的溶剂萃取分离富集法采用的萃取剂很多，根据有机化合物的性质可分为以下几类：醇类、醚类、酯类、酮类、亚砜类、烷基氧化膦类、胺类、硫代酰胺类及吡唑酮衍生物类等。

57.1.2.1 醇类萃取剂

长碳键的脂肪酸,如仲辛酸、异辛酸、正辛酸、异戊醇、异癸醇等是金的有效萃取剂,也是金与铂族金属分离的有效萃取剂。仲辛酸对金的萃取率较高,价格便宜,但本身有刺激性气味,且对 Pt 和 Pd 有部分萃取。二丁基卡必醇在盐酸介质中能使金与铂分离,金的萃取率达 99.99%,Pt 和 Pd 仅微量萃取。在二丁基卡必醇中,加入等体积的正辛醇,可以改善二丁基卡必醇对金的萃取率,提高萃取的选择性,使有机相在水中的溶解度减小,分层快,大大降低 Pd 的萃取率(仅为 0.11%),Pt 基本不萃取。

异戊醇是萃取分离金应用较广泛的萃取剂。在 pH = 2.8 ~ 3.2 的乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液中,以柠檬酸 - 六次甲基四胺 - EDTA 溶液掩蔽干扰元素,用 TMK - 异戊醇溶剂萃取。拟定的萃取光度法测定金是一个灵敏度很高的方法。该方法的检出限和测定限分别为 2 ng/g 和 6 ng/g。

在 1 ~ 3 mol/L HCl 和 0.5 ~ 3 mol/L HBr 介质溶液中,以 4 - 甲基 - 2 - 戊醇的苯溶液(3 + 1)可定量萃取金。其萃合物的组成可能是 $HAuCl_4$ - 2MIBC(4 - 甲基 - 2 - 戊醇)。在 10 mL 的 3 mol/L HCl 中,用 10 mL 4 - 甲基 - 2 - 戊醇的萃取液萃取金(200 μg),可与毫克量的 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Pb、Bi、Os 和 Mn 定量分离。

57.1.2.2 酮类萃取剂

在酮类萃取剂中应用最广泛的是甲基异丁基酮(MIBK)。MIBK 能够从 0.3 ~ 5 mol/L HCl 中萃取金,萃取率达 99%。用 MIBK 在 HCl - HNO_3、HCl - H_2SO_4 和 HCl - $HClO_4$ 的混合酸中萃取金时,金的萃取率没有明显变化,均在 99% 以上。只有加入 5 mol/L H_2SO_4 时,萃取率略下降。

在盐酸介质中用 MIBK 萃取金时,Tl^{3+} 在各种盐酸浓度中均定量地被萃取。随酸度提高,V、Mo、W、Fe、Ga、In、Sn 的萃取率亦有所提高。

MIBK 可以在较宽的磷酸、磷酸 - 王水(5 + 1)介质中萃取金。在磷酸(1 + 9) - 王水(1 + 49)介质中进行萃取,采用原子吸收光谱法测定。

MIBK 还可以从稀王水介质中定量萃取金,仅有 Ag、As 和 Sb 部分被萃取。也可在 HCl - H_3PO_4 介质中,用 MIBK 萃取,原子吸收光谱法测定金,检测限为 0.03 g/t。

在硝酸介质中用 MIBK 萃取金 - 硫代米蚩酮(TMK)络合物,直接测定矿石中的金,具有很高的灵敏度,可测定 0.02 μg 金。

采用 MIBK - 异戊醇(1 + 1)混合溶剂比单用 MIBK 分离富集金效果好。用该混合溶剂可分离富集锑矿中的微量金。采用王水溶解试样,用尿素消除 NO_3^- 的影响并将 Sb^{5+} 还原成 Sb^{3+},用 MIBK - 异戊醇(1 + 1)混合溶剂直接于稀王水中萃取氯金酸,可使金与大量干扰元素分离。为防止显色剂被氧化,必须应用 50 g/L NaCl - HCl(1 + 19)混合萃洗液洗有机相至无色。

57.1.2.3 醚类萃取剂

醚类萃取剂是金的有效萃取剂,可分为简单醚、复杂醚、硫醚等。

简单醚的通式为 R—O—R 或 R—O—R′,包括乙醚、二乙醚、二氯乙醚、二异丙醚。简单醚萃取金的效率较高,但由于它们的相对分子质量较小,易挥发或者闪点低,溶解度较大,对金的萃取不理想,故实际应用较少。

应用乙醚能够从盐酸和硝酸介质中萃取微量金。在 1.5 mol/L HCl 中用乙醚萃取少量金时，萃取率与金的浓度有关，则随金的浓度增加而萃取率增加。在硝酸溶液中萃取金，其分配系数取决于酸的浓度。在王水(1 + 19)介质中，用乙醚萃取金，TMK 比色测定，可用于地质样品中 0.000 0x% ~0.00x% 金的测定。

通过研究各种含氧萃取剂在硝酸介质中萃取金的性质，获知最有效的含氧萃取剂为二异丙醚和乙醚。它们分别能够在 5.5 ~ 10 mol/L HNO_3 和 4 ~ 10 mol/L HNO_3 介质中完全萃取金，其中以二异丙醚为佳。因为它挥发性更低，还原性更弱，加入 NH_4NO_3、$Mg(NO_3)_2$ 或 $Al(NO_3)_3$ 作盐析剂对萃取影响较小。采用二异丙醚从硝酸介质中萃取金时，U、Th、Te 和 Cr 有不同程度的萃取。该方法可用于阳极铜和铜精矿中金的富集分离与测定。

57.1.2.4 酯类萃取剂

酯类萃取剂中最重要的萃取剂有：乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、碳酸丙烯酯、磷酸三丁酯、甲基膦酸二甲庚酯及异丁烯酸甲酯等。

乙酸乙酯是金的有效萃取剂。萃取酸度为盐酸(1 + 9)，乙酸乙酯的浓度为 0.1 ~ 0.8 mol/L。在该条件下进行萃取，金能够与下列元素分离：Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ba^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}、Sr^{2+}、Cr^{3+}、Mn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Hg^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Bi^{3+}、Sb^{3+}、As^{5+}、Sn^{4+} 等。由于乙酸乙酯在酸中的溶解度大，使用前必须用同酸度的介质进行平衡，才能使用。

乙酸丁酯也可作为金的萃取剂。在盐酸(1 + 9)介质中，用磷酸掩蔽铁，采用乙酸丁酯萃取 1 min，待有机相分层后，以原子吸收光谱法测定有机相中的金。

在盐酸介质中，用双硫腙 - 乙酸丁酯可有效地萃取金。在盐酸(1 + 9)介质中，用 5 mL 双硫腙 - 乙酸丁酯溶液(0.5 g/L)进行萃取，原子吸收光谱法测定，金的回收率为 98% ~ 100%。金质量浓度在 0 ~ 8 μg/mL 范围内与吸光度呈良好的线性关系。体系中存在 250 mg Na，5 mg Sb、As、Pb，2 mg Bi、Ni、Ca、Si、Zn、Mn，1 mg Fe、SO_4^{2-}，0.5 mg Cu、Cd，0.1 mg Mg，0.05 mg NO_3^- 对金的测定无影响。该体系灵敏度高、选择性好，是一种用于分离富集硫化钠浸锑液中微量金的理想萃取剂。

磷酸三丁酯(简称 TBP)是广泛采用的金萃取剂。它对金的萃取反应式为：

$$AuCl_{3(水相)} + TBP_{(有机相)} \xlongequal{} AuCl_3 \cdot TBP_{(有机相)}$$

TBP 对金的萃取能力很强，1 mL TBP 可萃取 116.37 mg 金。在 1 ~ 6 mol/L HCl 介质中，金的萃取率达 99.7% 以上，其中以 3 mol/L HCl 介质萃取率最高，达到 99.99%。加入稀释剂三氯甲烷，可以提高萃取的选择性。TBP 萃取金的优点：萃取速率快(1 min 即达完全)，选择性好，可使金与大部分元素进行分离，其中对 Pt、Pd 的分离效果较好。当 Pt、Pd 的含量高于 Au 量的情况下，金的回收率仍高达 99.98% 以上，但随 Pt 的增加，萃入有机相中的量增加。为此，用水或不同浓度的 HCl、HNO_3 进行洗涤，可以除去萃入有机相中的杂质。

57.1.3 离子交换法

用于分离富集金的离子交换树脂有以下类型：阴离子交换树脂、螯合树脂、吸附树脂、DEAE 纤维素等。其中，阴离子交换树脂应用最广泛。目前，采用离子交换树脂分离富集金，已广泛应用到矿物、岩石及各种物料中金的测定。

因为金(Ⅲ)在溶液中通常呈氯金酸络阴离子存在，当含金的酸性溶液通过阴离子交换树脂时，金则以络阴离子状态吸附在树脂上，而与贱金属阳离子分离。

阴离子交换树脂对金的吸附能力很强，在弱酸性介质中，金的分配系数高达 10^7，在 12 mol/L 的盐酸溶液中为 10^6。但是，吸附在树脂上的金不易解吸。采用的解吸法有两种：一种是用硫脲溶液解吸法；另一种是将树脂灰化解吸法。

按其分离富集方式分为静态法和动态法。动态法离子交换具有分离效率高，操作方便，节约试剂等优点，故应用广泛。

57.1.3.1　静态离子交换

静态离子交换法适用于分离系数较大的离子之间的交换。

可将 717 阴离子交换树脂直接加入经王水溶解后的液－固体系中进行交换；根据树脂与不溶残渣粒度的显著差别，用尼龙网将树脂与不溶残渣进行分离。离子交换的条件：酸度为(1＋9)王水；振荡时间为 10～15 min；解吸剂是在中性介质中用硫脲溶液(20 g/L)煮沸 10 min。3 g 树脂可以吸附 500～2000 μg 金，交换率达 100%。

D392 大孔弱碱性伯胺树脂、D301R 大孔弱碱性叔胺树脂、D418 含 N、P 螯合树脂(功能基为 $NHCH_2PO_3Na_2$)、NKA－9 极性大孔树脂对 Au、Pt、Pd、Rh、Ir 的吸附性能见表 57-1。结果表明，D418 螯合树脂、NKA－9 极性大孔树脂吸附效果不理想，弱碱性阴离子交换树脂吸附效果比较好。D392 弱碱性伯胺树脂有如下特点：对 Au 的吸附率最高，对 Pt、Pd 吸附率一般，对 Rh、Ir 较差，这种性质在用色谱分离纯组分时有用，因为它们之间的吸附性质有差别，但如果要用它来使贵、贱金属一次分离并实现贵金属相互分离则比较困难。D301R 大孔弱碱性叔胺树脂对 Pt、Pd、Ir、Au 吸附率较高，对 Rh 吸附效果较差，这样就可以先把 Pt、Pd、Ir、Au 吸附，实现与贱金属的分离，然后通过选择性洗脱有可能实现贵金属之间的相互分离。

表 57-1　不同树脂对贵金属的吸附率　(%)

树　脂	Au	Pt	Pd	Rh	Ir
D392	93.14	78.45	66.75	23.20	43.55
D301R	97.93	96.54	97.04	7.04	94.02
D418	10.27	22.64	16.18	1.90	4.03
NKA－9	24.90	5.55	4.58	2.78	2.10

57.1.3.2　动态离子交换

动态离子交换系采用树脂交换柱的方式分离富集金属元素。与静态法相比，动态法具有分离效果好，分析速度快，操作简便的优点。

采用 717 交换树脂制备的交换柱可成功地分离富集矿物岩石中的金。树脂交换柱的规格：高 3.5 cm，内径 0.5 cm。交换速率为 1～2 mL/min，回收率达 99.3%～100%。

采用 707 阴离子交换树脂动态法分离金，在 5%～8% 盐酸溶液中，$[AuCl_4]^-$ 被强烈吸附时，形成致密的黄带。仅有铂、钯、铊、铋、汞、锌、镉被吸附，其他元素均不被吸附或少量吸附。采用热的 0.1 mol/L 盐酸－0.2 mol/L 硫脲淋洗液洗脱，回收率在 99.5% 以上。

57.1.4　活性炭法

活性炭分离富集法是目前国内应用最广泛的分离富集金的方法，它的研究已接近“完美”。该方法操作简单快速，分离效果好，回收率高(99%)，操作条件较宽(5%～40% 王水介质均可吸附完全)，易于掌握，而且成本较低。尤其是利用活性炭制备的活性炭吸附柱布

氏漏斗抽滤装置，使过滤残渣与分离富集合为一体，一次抽滤完成，形成了具有独特风格的分离富集方法，其操作速度是其他分离富集方法无法比拟的，特别适用于大批量生产样品的分析。

该方法已广泛应用于滴定法、分光光度法、催化光度法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法等金的分离富集与测定。

活性炭分离富集法按其吸附方式分为静态吸附和动态吸附，两种方式均能获得良好的分离富集效果。

57.1.4.1 静态吸附法

静态吸附法是将活性炭直接加入到含金试液中，搅拌均匀，使活性炭吸附金，然后进行过滤、洗涤。将活性炭灰化、灼烧后，制备成溶液，采用适当方法进行测定。

A 活性炭吸附的条件

活性炭吸附的条件有：

（1）吸附酸度。1 ~6 mol/L HCl，10% ~40% 王水。

（2）活性炭的粒度。一般使用 0.074 mm 活性炭；活性炭的粒度越小，比表面越大，越有利于金的吸附。

（3）纸浆对活性炭吸附的影响。活性炭吸附金如不加入纸浆，往往吸附不完全；加入纸浆，其比例为 5∶2，1 min 内则吸附完全，回收率在 98% 以上。

（4）活性炭吸附量。采用 0.2 g 0.074 mm 活性炭，在王水（1 +1）介质中加入足量的金，测得活性炭最大吸附量为 22.6 mg/g。

B 共存离子的影响

共存离子的影响为：

（1）普通常见共存离子如铁、铝、钙、镁、锌、铜等元素，在测定条件下不被吸附，铁易被活性炭吸附，可用盐酸（1 +49）洗去。

（2）铅量大时，铅容易以 $PbCl_2$ 被活性炭吸附，可用热的盐酸洗液洗脱。汞的存在使金的回收率偏低，大量汞可采用焙烧法挥发除去。

（3）铊的干扰及消除。大量的铊能够被活性炭吸附，其吸附量随铁量的增加而增加。不含铁的溶液，铊的吸附率为 10%；0.1 g 铁的存在，铊吸附率为 38%；1 g 铁的存在，铊吸附率为 80%。

活性炭吸附的铊，经灰化后，还原至低价，一价铊具有碱性，在瓷坩埚高温灼烧时，一部分挥发，一部分侵蚀坩埚，以硅酸盐的形式进入釉层。当用王水溶解金时，部分铊又进入溶液。而受铊污染的瓷坩埚，在以后的分析中又会有不同量的铊转入含金试液中，使以后的测定都受到影响。试验证明，100 μg 以内的铊对金的测定无影响，大于 100 μg，则使结果偏高。

消除铊干扰的方法为：

1）在吸附溶液中加入数滴硫化钠溶液（100 g/L），使之形成黑色的硫化铊（Ⅰ）沉淀。

2）在坩埚中加入 1 滴 HF，再以王水处理，使进入瓷坩埚的铊溶解。

3）采用抗坏血酸溶液（20 g/L）洗涤，此时铊（Ⅲ）还原至铊（Ⅰ），再用热水洗涤除去，金（Ⅰ）被还原为金，不被洗脱。

4）灰化活性炭时，加入大量钾盐（25 mg 硫酸氢钾）。因钾与铊半径相似，使铊进入瓷坩埚的几率减少。在 650℃时，大部分铊挥发，少量进入瓷坩埚，冷却后，再加入几滴 H_2SO_4

处理,继续升高温度到780℃,由于钾盐存在,产生动态平衡,铊可挥发掉。

(4) 锑的干扰与消除。在湿法分析中,样品中的锑在活性炭吸附条件下极易水解而产生沉淀,使过滤困难。吸附溶液中的部分锑通过吸附柱而被活性炭吸附,影响金的测定。

锑干扰的消除方法为:

1) 焙烧的方法。将含锑样品与氯化铵(锑量的3倍)混匀,于高温炉中,慢慢升温至600℃,灼烧40 min,大部分锑几乎全部除去。

2) 将吸附金后的活性炭置于900℃灼烧1 h,在残渣中加数滴硫化铵溶液(100 g/L),于850℃灼烧30 min,残渣再用HBr在水浴上挥发,可以消除20 mg锑的干扰。

3) 如锑量存在较大(大于200 mg),应在经灼烧后的残渣中,加入1 mL硫化铵溶液(100 g/L)和0.2 g KBr,经850℃灼烧30 min,残渣再用HBr在水浴上挥发。

4) 在残渣中加入0.3 g NH_4Br,于850℃灼烧15 min,也可将锑除去。

(5) 钨的干扰与消除。钨在活性炭吸附条件下,钨部分被活性炭吸附,影响金的吸附和测定。

钨干扰消除的方法为将活性炭灰化灼烧后的残渣用溴水代替王水溶解,此时,金被溶解,而钨则保持WO_3不溶状态,经过滤除去。

57.1.4.2　动态吸附法

动态吸附法是利用活性炭制备成吸附柱,使含金溶液流经吸附柱而被吸附的方法。该方法与静态法相比,具有操作简单快速、分离效果好、易于掌握等特点,适用于大批量生产样品的分析,故应用广泛。

动态吸附法分为布氏漏斗抽滤吸附法和玻璃漏斗过滤吸附法。

A　布氏漏斗抽滤吸附法

抽滤吸附的条件有:

(1) 吸附酸度。在10%～40%王水、逆王水中,在1～8 mol/L盐酸、2 mol/L HCl－4 mol/L HNO_3、4 mol/L HCl－2 mol/L HNO_3的溶液中吸附完全,金的吸附率在98%以上。

(2) 纸浆的影响。制备吸附柱时,活性炭中应加入纸浆,其比例为1∶4,否则吸附不完全(95%左右),且抽干后活性炭层易产生裂缝。

(3) 吸附温度。在室温下活性炭吸附柱能完全吸附金,温度高达90℃时,对金的吸附无影响。吸附温度和洗涤液温度应控制在40～60℃,以便于将其他共存离子洗脱。但洗涤液高于90～100℃时,金也会部分被洗脱。

(4) 抽滤速率。抽滤速率应控制在10 mL/min左右,抽滤时吸附柱应有水柱存在,以利于吸附完全。对金含量在1 mg以上的溶液应控制抽滤速率。

(5) 活性炭灰化温度。吸附金的活性炭灰化灼烧的温度应在低温下进行。温度高时,对高含量金的损失不明显,但对低含量金则影响较大。当金量为$(5.0 \pm 0.7) \times 10^{-10}$ g时,金的损失则随温度的升高而增高(见图57-1)。从图57-1可见,对于低含量,灼烧温度应控制在600～700℃范围内为宜。

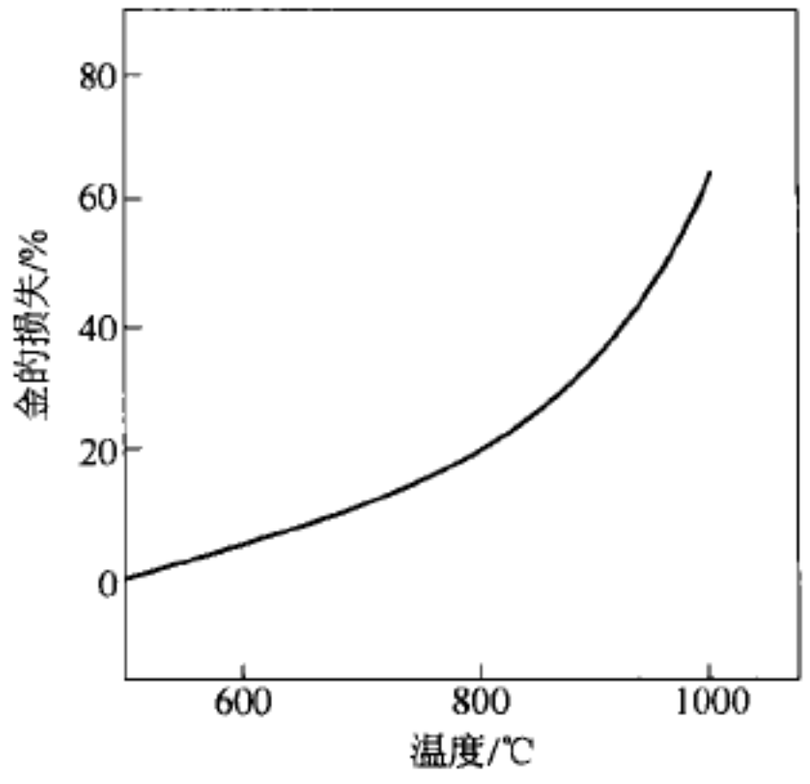


图57-1　灼烧时金的损失

(6) 共存离子的影响。活性炭分离富集金的效果较好,可允许下列量共存离子存在:酒石酸、柠檬酸 3000 μg,NaCl 2500 μg,Ag 1000 μg,Cu 600 μg,Pb 500 μg,Bi 200 μg,Cr、Mg、Cd 40 μg, Sn、Mn、Se 20 μg,Si 10 μg,Pt、Pd 0.1 μg。对 Pb、Ag、Sb、Bi、As、Cu、Sn、Fe 等元素存在下金的回收研究表明,金的回收率在 95.44% ~106.5% 之间。在溶液中加入 100 mg 各种金属离子,吸附后将活性炭灰化(800℃灼烧 10 min),测得的金属元素的残余量为:Pb 15 μg,Cu 35 μg,W 40 μg,V 76 μg,Mo 140 μg,Sn 240 μg,Ag 420 μg,Bi > 10 μg,Sb 2600 μg。虽然 Sb 吸附较明显,但加入 1 ~5 mg Sb 于瓷坩埚中,蒸干后直接做碘量法测定并不妨碍毫克量金的测定。加入 100 mg Se、Te,活性炭对它们的吸附率分别为 7% 和 18%,因此 Se、Te 干扰碘量法测定金,但灼烧后用挥发法能够除去。100 mg Tl 被活性炭吸附量达 50 mg。

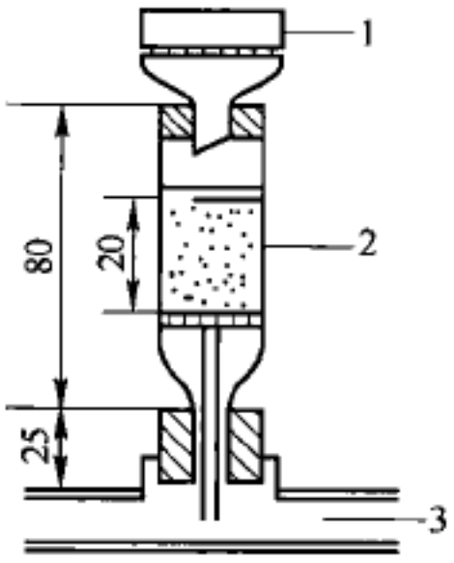


图 57-2 活性炭吸附柱抽滤吸附装置

1—布氏漏斗;2—吸附柱;3—抽滤筒

带有布氏漏斗并连有抽滤筒的活性炭吸附柱装置见图 57-2。活性炭吸附柱内径为 32 ~36 mm,活动滤板直径为 30 ~40 mm,孔径为 1.3 ~2 mm,孔数为 20 ~30 个。使用时,在滤纸上铺一层 2 ~3 mm 的纸浆,再加混有活性炭的纸浆(0.5 g 活性炭和约 2 g 滤纸浆),然后与布氏漏斗和抽滤装置联结。布氏漏斗上铺一张滤纸和薄纸浆层。

B 玻璃漏斗过滤吸附法

玻璃漏斗过滤吸附法采用 0.1 g 粒状活性炭装入短颈玻璃漏斗中制备成柱状吸附柱(见图 57-3),将含金试液流经漏斗吸附柱进行过滤吸附金。其优点为,装柱简单易行、操作简便快速、分离效果好、选择性高,灼烧后,铁量及其他杂质量少,适用于大批量样品中痕量金的分离。

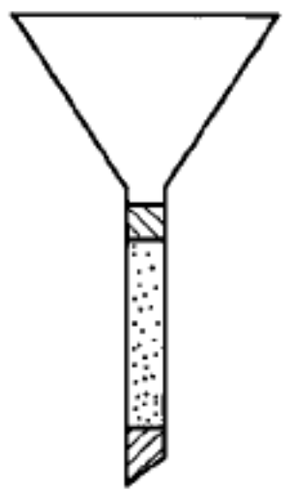


图 57-3 短颈漏斗活性炭吸附柱

玻璃漏斗过滤吸附法的要求为:

(1) 装柱方法。称取 0.1 g 已处理过的活性炭(0.701 ~ 0.295 mm 占 90% 以上)加入一定量的水,用倾斜法倒入柄部垫有滤纸片的短颈漏斗中,自然沉积 1 cm 高的活性炭柱。将浮在漏斗中水面的悬浮物冲洗掉。控制流速为 2 ~3 mL/min(约 1 滴/s)。

(2) 分离富集条件。吸附酸度为 10% ~20% 的王水,吸附温度在 5 ~50℃范围内,对金的定量吸附无影响。在此条件下,0.07 g 粒状活性炭,可定量吸附 5 μg 以下的金。

(3) 共存离子的影响。采用 0.1 g 活性炭吸附柱吸附金,硫代米蚩酮分光光度法测定,经 20 余种元素的干扰试验表明,除 Hg、Tl、Mo、Bi、Sb 等元素外,一般元素无明显干扰。

C 活性炭的提纯

活性炭含有多种金属元素,因而会产生一定的本底值,使测定的灵敏度降低。为此,使用前要进行提纯精制。

提纯的方法有以下几种:

(1) 将活性炭用王水(1 +4) -50 g/L 氟盐溶液浸泡 2 ~3 d,过滤后用水洗净。

(2) 将活性炭用氟化氢铵溶液(20 g/L)浸泡 2 ~3 d,抽滤,以盐酸(1 +49)和水洗至无氟离子为止。

（3）将活性炭置于氢氧化钠溶液（300 g/L）中煮沸 3 h，抽滤，以水洗涤，然后再置于盐酸（1 +3）中煮沸 2 h。

经过处理提纯后，活性炭中的铁、钾、钛、锌、铝、钙、镁、硅等含量显著降低，且在装柱后过滤，王水溶解时，不会产生气泡，过滤速度快，吸附率提高。

57.1.5　聚氨酯泡沫塑料法

聚氨酯泡沫塑料分离富集金，萃取容量大、选择性好、回收率高（97% 以上）。该方法操作简单快速、稳定性好、易于掌握、成本低，适用于大批量生产样品的分析。现已应用于岩石、矿物、化探样品及海水中金的分离富集与测定。

在稀王水介质中，利用泡沫塑料吸附能够有效地分离富集金。按照分离富集的方式分为静态吸附法和动态吸附法。

57.1.5.1　静态吸附法

该方法是基于将泡沫塑料置于含金的稀王水溶液中进行振荡吸附。在 2% ~10% 王水溶液中吸附金，金的回收率达 98% 以上，王水（12 +88）时泡沫塑料变色，回收率降低。吸附体积影响不大，50 ~200 mL 均可。随着溶液温度升高，吸附率下降，以常温吸附为好；搅拌时间与金的含量有关，金质量低于 500 μg 时，只要 30 min 即可吸附完全，而当金质量为1000 μg 时，则需要 45 ~60 min。此外，泡沫塑料吸附金的量，还与其质量、形状有关，500 μg 金用 0.4 ~0.6 g 泡沫塑料，1000 μg 金则需要 1 g 泡沫塑料，形状以表面积大的为佳。试验还表明，将干泡沫塑料直接放入测定液中比先用水打湿再置入测定液中的吸附性好，而用盐酸浸泡过的泡沫塑料吸附性又比干的更好。铜、银、锑、铅、锡等也能被泡沫塑料少量吸附。但铅、银、铜高达 300 mg 未见干扰，砷低于 300 mg、铋低于 50 mg、铁 100 mg、碲 10 mg、锡 50 mg 均无明显干扰，而锑 300 mg 干扰测定，回收率低于 90%，为此必须预先分离。

通常分离程序为：在 100 mL 2% ~10% 王水含金样品溶液中，放入预先用盐酸处理过的厚度 0.5 cm、质量为 0.6 g 的片状泡沫塑料，振荡 40 min；取出泡沫塑料，用水冲洗，挤压数次，采用适当的方法进行解吸。

A　灰化灼烧法

将吸附金的泡沫塑料用滤纸包好，置于 30 mL 瓷坩埚中灰化，灼烧。取出冷却后，加 2 滴 KCl 溶液（200 g/L）、3 mL 王水，在水浴上蒸干。然后，再加入 10 滴浓盐酸，再次蒸干以除去硝酸。最后，采用光度法或原子吸收光谱法测定。

B　硫脲解吸法

当吸附金的泡沫塑料浸泡于硫脲热溶液中，此时硫脲将金（Ⅲ）还原为金（Ⅰ），并形成金（Ⅰ）硫脲络合物，故金离子即能从泡沫塑料上被洗脱。

硫脲解吸金的条件是：酸度以中性溶液或小于 0.1 mol/L HCl 溶液为好。当盐酸浓度大于 0.5 mol/L 时，容易析出单体硫而使结果偏低，盐酸的存在显然对解吸是不利的。

在常温下，硫脲解吸金的能力较低，4 h 不能使金解吸完全，而在沸水浴中保温 20 min 即可使金解吸完全，回收率可达 95% 以上。保温时间在 20 ~90 min 不影响结果。硫脲的质量浓度为 10 ~50 g/L，通常采用质量浓度为 20 ~30 g/L。当硫脲质量浓度为 20 g/L 时，

1000 μg 以下的金即可完全解吸。该方法操作简单快速，成本较低，适用于原子吸收光谱法直接测定。

C 亚硫酸钠解吸法

该方法是基于在中性介质中，亚硫酸钠能够将 $[AuCl_4]^-$ 还原成 $[AuCl_2]^-$，然后 $[AuCl_2]^-$ 与亚硫酸钠形成稳定的络合物 $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$，从而使金从泡沫塑料上能解吸下来。

亚硫酸钠解吸金应在中性或弱碱性介质中进行，否则亚硫酸钠在酸性介质中容易分解，产生 SO_2，而 SO_2 能够将 $[AuCl_4]^-$ 还原成单质金，造成结果偏低。为此，在用亚硫酸钠解吸之前，采用稀盐酸、氟化氢铵及水进行洗涤，洗掉被吸附的其他共存离子，并使泡沫塑料中不留残余酸。如样品中含有铊，泡沫塑料定量吸附，可加入抗坏血酸预先将铊(Ⅲ)还原至铊(Ⅰ)，然后用热水洗脱除去。解吸时以新配制的刚煮沸的亚硫酸钠溶液或将泡沫塑料放入新配制的亚硫酸钠溶液(5 g/L)煮沸 30 min，即可解吸完全，回收率在 95% 以上。

57.1.5.2 动态吸附法

泡沫塑料静态吸附法分离富集金，操作条件要求严格，干扰因素多。采用动态吸附法可以克服上述缺点，且操作简单快速，选择性好，适用范围较广。

A 玻璃漏斗过滤吸附法

将泡沫塑料剪成 0.9 cm × 0.9 cm × 5 cm 的长条，装入短颈玻璃漏斗中(孔径为 0.7 ~ 1.0 cm，高度为 3.5 ~ 6.0 cm)，控制流速 2 mL/min。在王水(1 + 4)介质中，将含金试液使其通过吸附柱，用 HCl(1 + 9)洗涤杂质，再用水洗数次。最后，用 Na_2HPO_4 溶液(1 g/L)洗至中性，立即用 10 mL 刚煮沸的亚硫酸钠溶液(5 g/L)解吸，以硫代米蚩酮分光光度法测定金。

B 布氏漏斗抽滤吸附

利用活性炭吸附柱布氏漏斗装置分离富集金的优点，可制备泡沫塑料吸附柱布氏漏斗抽滤装置。将 1 g 用盐酸(1 + 9)浸泡过的泡沫塑料块放入底部垫有滤纸浆层的玻璃吸附柱内，开动抽气泵，控制流速 1.25 mL/s。将含金的王水(1 + 4)样品溶液通过带有布氏漏斗抽滤装置的泡沫塑料吸附柱，分别以 HCl(1 + 19)、氟化氢铵溶液(20 g/L)和水进行洗涤。将泡沫塑料从吸附柱中取出，置于电炉上灰化，再放入预先升至 700℃ 高温炉中保温 3 ~ 5 min。取出冷却，采用氢醌滴定法测定。

该方法操作简单快速、选择性好、回收率高。锑的存在影响金的吸附和氢醌滴定法测定，应预先除去。

C 充炭泡沫塑料动态吸附

利用泡沫塑料和活性炭制成的复合块体吸附剂——充炭泡沫塑料，具有对金的吸附能力强、分离效果好、灰化迅速、使用方便的优点。对于 500 μg 金，在 5% ~ 15% 王水介质中进行抽滤吸附，回收率在 98.5% ~ 99.2%。利用充炭泡沫塑料动态吸附，经灼烧制成溶液后，萃入 6 mL MIBK，采用原子吸收直接测定。除铁(Ⅲ)外，其他元素均不干扰测定。

充炭泡沫塑料的制备：将泡沫塑料用专用工具切成 ϕ33.5 mm 的圆柱体，用盐酸(1 + 9)浸泡 24 h，水洗净。按每块泡沫塑料吸入 0.5 g 活性炭搅拌于水中，放入泡沫塑料用手反复翻搅挤压，很快炭粒即被吸入泡沫塑料，洗去表面浮炭即可使用。大量制作可在 40℃ 烘干，备用。

57.2 银的富集与分离

57.2.1 沉淀、共沉淀法

沉淀分离富集银的方法历史悠久,应用广泛。该方法分为无机沉淀、共沉淀分离富集法和有机共沉淀分离富集法。

57.2.1.1 卤化物沉淀法

在微酸性溶液中,用氯化钠可使银定量沉淀,能够与铜、铅、锌、镍、铁、锰、碲分离,但氯化银对铂族金属元素有显著吸附。如果在微酸性溶液中采用溴化物沉淀银为溴化银时,其沉淀对铂族金属元素吸附大大减少。该方法适用于从大量铁、钴、镍、砷、铜、铅及其他金属中分离富集微量银。

57.2.1.2 碲共沉淀法

在 2 ~4 mol/L 盐酸介质中,加入亚碲酸盐和二氯化锡使碲(Ⅳ)还原为碲(0)而与银共沉淀。除金、硒、铂、钯等外,大量的铁、钴、镍、铜、铅等元素被分离。当存在 0.2 g 铜时,可使微量银沉淀不完全。金与铂族金属元素在此条件下与铁共沉淀,但当沉淀用硝酸溶解时,仅银、钯进入溶液。沉淀用王水溶解,采用无火焰原子吸收光谱法可测定岩石中 ng/g 级包括银在内的贵金属。

57.2.1.3 有机共沉淀法

在一定的条件下,某些有机试剂可与银和其他贵金属元素产生共沉淀。与无机共沉淀法相比,该方法具有沉淀条件宽,富集效果好,操作简单等特点,故应用广泛。沉淀银的有机试剂较多,常见的有双硫腙、二乙基二硫代氨基甲酸盐、对 - 二甲胺基苄叉罗丹宁、巯基喹啉、2 - 巯基苯咪唑、丁二酮肟、巯酰胺、联胺等。其中,双硫腙应用较广泛。采用双硫腙作载体,可定量共沉淀微量银、金、汞、钯等元素。将沉淀用丙酮溶解,在微量 HCl 存在下,用原子吸收光谱法测定。

57.2.2 溶剂萃取法

溶剂萃取分离富集银是目前测定微量银常用的方法。该方法是采用一种与水不相溶的有机试剂,通过振荡将水溶液中的银选择性地萃取出来,从而达到使银与其他共存元素分离的目的。该方法由于具有操作简单、灵活、灵敏度高、选择性好的特点,且不需要特殊的仪器设备,在中小型实验室经常采用。用于萃取分离富集银的有机试剂分为以下几种类型:含氧萃取剂、含硫萃取剂、含磷萃取剂、含氮萃取剂等。应用较广泛的有:甲基异丁基酮、双硫腙、二苯基硫脲、磷酸三丁酯、三辛基氧膦、三辛胺(TOA)、高分子胺和二安替比林生物等。

57.2.2.1 含氧萃取剂

用于银萃取分离的含氧萃取剂应用较多的有甲基异丁基酮、碳酸丙烯酯等。

甲基异丁基酮(MIBK)不能萃取以电中性的氨分子为配位体的络阳离子 $[Ag(NH_3)_2]^+$,仅能萃取以电负性的碘离子作配位体的络阴离子 $[AgI_2]^-$,碘化钾溶液(400 /L)用量为 0.3 L。为保证银氨络离子的稳定性,保持溶液介质为氨水(1 +2)。此时绝大部分铁被分离,溶液中仅存有少量铜、钴、镍和锌等络离子;10 mg Cu、Zn,1 mg Co、Ni 无干扰。

在盐酸 - 碘化钾介质中,采用 MIBK 萃取金、银时,金、银分别以$[AuCl_4]^-$和$[AgI_2]^-$的形式被萃取到 MIBK 中。因银的浓度很低,银的萃取与氯离子浓度关系不大。当盐酸浓度大于(1 +99)时,金、银的萃取率达最大,但因在盐酸介质中,干扰离子铁(Ⅲ)被 MIBK 萃取的量随盐酸浓度增大而增加,所以不宜选用高的盐酸浓度。但盐酸浓度过低则易生成氯化银沉淀,不利于卤络离子$[AuCl_4]^-$的生成,为此选用盐酸(3 +97)。碘化钾的浓度对金萃取无影响,这是因为金以$[AuCl_4]^-$被萃取而与碘离子浓度无关。但对银而言,过低的碘化钾浓度不利于$[AgI_2]^-$的形成。但I^-浓度过高,可能生成高配位络合物,负电荷增大,使碘 - 银络离子的萃取率下降。当碘化钾溶液质量浓度在 0.6 ~ 1.0 g/L 时,银的萃取率最高;而且碘化钾质量浓度为 0.8 g/L 银的萃取率最佳。

在盐酸介质中,Fe(Ⅲ)被 MIBK 萃取,影响测定。另外,高浓度 Fe(Ⅲ)在酸性介质中与 KI 作用,析出游离碘,影响银的萃取。为了抑制铁的干扰,利用抗坏血酸将 Fe(Ⅲ)还原至 Fe(Ⅱ)。1 g 抗坏血酸可抑制 400 mg 铁的干扰,而不影响金、银的测定。

高浓度铜(Ⅱ)的存在,与 KI 作用生成Cu_2I_2沉淀的同时,碘化钾被氧化而析出碘,不利于银 - 碘络合物的生成,降低了银的萃取率。同时,被萃取到 MIBK 的铜在反萃取过程中与硫脲络合消耗硫脲,抑制了对金,特别是对银的反萃取。在反萃取时,加入与 MIBK 等体积的环己烷,可使铜的允许量从 20 mg 增至 100 mg,而对金、银的测定无影响。

在盐酸(2 +3)、氢溴酸(2 +23)和碘化钾溶液(1.5 g/L)介质中,在抗坏血酸存在下(抑制铁干扰),用 MIBK 萃取金、银、镓、铟、铊,然后加入环己烷,将上述元素用硫脲溶液(45 g/L)反萃取,采用火焰原子吸收光谱法测定。金、银、镓、铟、铊在盐酸、氢溴酸和碘化钾介质中萃取的形式分别是:金为$[AuCl_4]^-$、$[AuBr_4]^-$,银为$[AgI_2]^-$,镓为$[GaCl_4]^-$,铟为$[InCl_4]^-$、$[InBr_4]^-$,铊为$[TlCl_4]^-$、$[TlI_4]^-$、$[TlBr_4]^-$。高浓度的氢溴酸对金、银、镓、铟、铊的萃取有影响。这可能是随着Br^-浓度增大,生成高配位络合物,负电荷数增加,使上述元素的萃取率下降所致。

57.2.2.2 含硫萃取剂

用于银萃取分离的含硫萃取剂应用较多的有双硫腙、二乙基二硫代氨基甲酸盐、二苯基硫脲、石油硫醚、含硫的大环化合物等。

A 双硫腙萃取

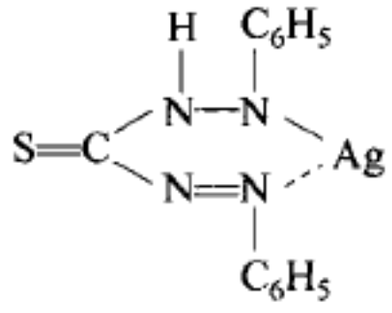
双硫腙(H_2D_2)及其衍生物可与银形成络合物,是银常用的萃取剂,它能使银和铜、汞一起与其他金属阳离子分离。

Ag^+与双硫腙形成黄绿色络合物$AgHD_2$和紫红色络合物Ag_2D_2,化学反应式为:

$$Ag^+_{(水相)} + H_2D_{2(有机相)} \rightleftharpoons AgHD_{2(有机相)} + H^+_{(水相)}$$

$$Ag^+_{(水相)} + AgHD_{2(有机相)} \rightleftharpoons Ag_2D_{2(有机相)} \downarrow + H^+_{(水相)}$$

用双硫腙 - 四氯化碳或三氯甲烷溶液可以从强酸溶液中(2 ~ 3.5 mol/L H_2SO_4)萃取银,生成酮式络合物的结构:



在有过剩的银离子存在时,生成双硫腙-银的二取代物。这种紫红色化合物实际上不溶于水,也不溶于有机溶剂,所以在分析化学中是不希望双硫腙二取代物存在的。$AgHD_2$也溶于水、四氯化碳、三氯甲烷的混合液中,在四氯化碳中的溶解度为2×10^{-3} mol/L,在三氯甲烷中的溶解度为4×10^{-2} mol/L,可用作银的光度法测定。

在强酸溶液中,双硫腙-银能被有机溶剂萃取,使银与大量其他金属离子得到分离。仅有铜(Ⅱ)、金(Ⅲ)、铂(Ⅱ)、钯(Ⅱ)及汞(Ⅱ)进入有机相,在盐酸-氯化钠溶液中反萃取,银以氯络阴离子进入水相而与汞等分离。铅、锌、铜只在中性或弱碱性介质中与双硫腙反应,因此在强酸度时不干扰银的测定。为了消除铜的干扰,用 EDTA 掩蔽。少量金的影响,可加入 EDTA 溶液煮沸消除。

在溶液中加入足量氯离子,使银生成络阴离子,以防止不溶性银盐的生成。同时,银形成络阴离子后还可以避免矿石中二氧化硅对银的吸附,大部分干扰元素可用 EDTA 掩蔽,当铜大量存在时,须用 NaCl-HCl 溶液反萃取有机相中的银,再于水相中以双硫腙-四氯化碳萃取。在一次萃取时,20 mg Cu,200 mg Pb、Zn,100 mg Bi,50 mg Tl,10 μg Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)、Hg(Ⅱ)不干扰。经反萃取后,再进行萃取比色时,可消除300 mg Cu,500 μg Hg,50 μg Au、Pt、Pd 的干扰。

也可用乙酸丁酯作萃取剂萃取双硫腙-银。样品溶液中的银离子与双硫腙在 pH=5~6 的条件下发生络合反应,生成的络合物容易被乙酸丁酯萃取,以火焰原子吸收光谱法测定银。用硝酸将水样酸化至 pH<2,置于 125 mL 分液漏斗中,加入 5 mL 柠檬酸缓冲溶液,混匀,再加入 5 mL 双硫腙乙酸丁酯溶液(1 g/L),振摇 2 min,静置分层(必要时用 2000 r/min 离心机离心处理 2 min),弃去水相,取有机相进行测定。

B 石油硫醚萃取

硫醚是一种含硫的醚类萃取剂,硫醚的通式为 R—S—R。PS_{501}石油硫醚是从石油馏分中提取的,C、S、H 含量分别为:74.24%、15.16%、10.80%。

硫醚是一种典型的中性萃取剂,在硝酸介质中,硫醚萃取银属中性络合配位机理:

$$Ag^{+}_{(水相)} + NO_3^- + nR_2S_{(有机相)} \longrightarrow AgNO_3 \cdot nR_2S_{(有机相)}$$

式中,R_2S 代表硫醚分子。

PS_{501}石油硫醚萃取银的最佳酸度为 0.1~5 mol/L 硝酸。在此酸度下,萃取能力超过 TBP,PS_{501}萃取银速率快,2 min 可达到萃取平衡。在该条件下,贱金属 Cu、Ni、Co、Fe 的萃取率极低,不干扰银的萃取。负载于有机相中的银增加到一定浓度后,就会从有机相中析出第三相,给操作造成困难。

选用氨水及铵盐作反萃取剂,使氨与银络合,使之生成$[Ag(NH_3)_2]^+$而反萃取银。单独使用氨水作反萃取剂,有中间层产生,若在氨水中加入一些$(NH_4)_2SO_4$,则能消除中间层,使分相得到改善。$(NH_4)_2CO_3$反萃取银的效果也较好。当采用 1 mol/L 氨水-$(NH_4)_2SO_4$混合液进行反萃取时,其反萃取率达97%以上。

二-n-己基硫醚可用于萃取银,采用萃取体系 pH=1~6,有机溶剂为二甲苯。在该体系中以硝酸钠调节离子强度(离子强度$\mu=1.0$),以二甲苯为稀释剂,当控制 pH=6,相比为 1:1,在室温下振荡 10~15 min,萃取达到平衡。对于用二-n-己基硫醚萃取银(Ⅰ)的反应,可用下式表示:

$$Ag^{+}_{(水相)} + NO^{-}_{3(水相)} + 1/2[(C_6H_{13})_2S]_{2(有机相)} \rightleftharpoons AgNO_3 \cdot (C_6H_{13})_2S_{(有机相)}$$

采用 0.2 mol/L 二正辛基硫醚 - 三氯甲烷溶液萃取银，最适宜的萃取条件为，萃取酸度 0.1 ~ 5.0 mol/L HNO_3，萃取剂中二正辛基硫醚浓度为 0.2 mol/L，相比为 1∶1 ~ 1∶1.5，萃取率为 99.7%，5 mg/mL 铜、锰和 3 mg/mL 铁共存时均对分离无影响。

C 含硫的大环化合物的萃取

用含硫的大环化合物萃取和分离微量 Ag(Ⅰ)是一个新的动向，特别要提出的是萃取 Ag(Ⅰ)时，Hg(Ⅱ)不被萃取，这是罕见的。1,4,8,11 - 四硫环四癸烷已被证实在 0.1 ~ 1 mol/L 的 $HClO_4$ 介质中，能与 Ag(Ⅰ)生成稳定的络合物，可被硝基苯定量萃取，而 Hg(Ⅱ)、Sn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Co(Ⅱ)留在水相中。当在 5×10^{-5} ~ 5×10^{-3} mol/L 的苦味酸介质中，Hg(Ⅱ)不被萃取，但 Ag(Ⅰ)的萃取率最大也只有 90%。当用 HNO_3 介质时，必须大于 0.5 mol/L 才能定量萃取 Ag(Ⅰ)。$HClO_4$ 浓度固定为 1.0 mol/L，变化介质中 HCl 浓度为 1.0 ~ 1.5 mol/L，Hg(Ⅱ)基本不被萃取，Ag(Ⅰ)可定量被萃取。

57.2.2.3 含磷萃取剂

用于银萃取的含磷萃取剂应用较多的有磷酸三丁酯、三辛基氧化膦等。用磷酸三丁酯(TBP) - 丁醇溶液(2 + 3)可以从 1 mol/L HNO_3 和 2 mol/L LiCl 的溶液中，定量萃取银。萃取络合物的组成为 $AgNO_3 \cdot (TBP)_3$ 和 $HAg(NO_3)_2 \cdot (TBP)$。银的分配比随硝酸浓度的降低而减少。使用钠、钾、铵、镁的盐作盐析剂，其效果均不如硝酸锂好。汞(Ⅱ)、钒(Ⅴ)、硫氰酸根、氯离子等均会影响萃取，其他离子无影响，可从含大量铜、铅、钴、镍、锌、铁、锑、镉、铋、砷、硒、碲的溶液中萃取微量银。

在 0.1 ~ 1 mol/L HBr 溶液中，采用 TBP 也能定量地萃取银，其分配系数大于 100，但金、铊、汞、铋等被共萃取。磷酸三丁酯对银的萃取速率快，萃取容量大，选择合适的稀释剂可以提高萃取银的选择性。磷酸三丁酯在萃取过程中虽然使绝大部分元素得到分离，但仍有少量杂质进入有机相，为了使其他元素分离完全，可用水或不同浓度的盐酸、硝酸进行洗涤，以除去杂质。

57.2.3 巯基棉法

巯基棉是一种性能良好的固体吸附富集剂，是日本学者于 1972 年首先制备的。30 多年来，巯基棉已广泛用于金、银、铅、镉、铋等痕量金属元素的分离富集。巯基棉分离富集银通常采用动态法，利用色谱柱或短柄漏斗制备的巯基棉吸附柱吸附银，其分离富集效果要比静态法好。

采用 0.1 g 巯基棉制备的吸附柱可富集银。巯基棉对银吸附的最佳酸度范围为 pH = 6 ~ 4 mol/L HNO_3 溶液，在 6 ~ 8 mol/L HNO_3 介质中银完全不被吸附，而且会导致纤维强度下降，甚至将其破坏。在 0 ~ 3 mol/L HNO_3 介质中，以 0.1 g 巯基棉制备的吸附柱，控制流速 5 mL/min，可获得最大吸附率。也有在 HNO_3(1 + 9)中，采用内径为 5 ~ 7 mm 短颈玻璃漏斗制备的吸附柱，以流速 2 mL/min 进行动态吸附，银的吸附率为 95% 以上。

吸附酸度的影响见图 57-4。结果表明，在硝酸浓度不大于 4 mol/L 介质中，银被巯基棉定量吸附；在 6.0 ~ 8.0 mol/L 硝酸浓度下，银完全不被吸附。但是，硝酸浓度为 4 mol/L 时，巯基棉纤维强度显著下降，更高酸度导致纤维几乎被破坏，甚至成为粉末。

选用硝酸和高氯酸介质进行对比吸附试验,在1% ~20%高氯酸介质中较同酸度的硝酸介质似更稳定。

乙酸、硫代硫酸钠、硝酸铵、氨水不能洗脱银,可用下述方法解脱:

(1) 硝酸解脱方法。将巯基棉用带钩的玻璃棒钩出,置于5 mL带塞比色管中,加入2 mL 10 mol/L硝酸塞上塞子,沸水浴中煮沸0.5 h,冷却,用水定容,原子吸收光谱法测定。该方法回收率在95%左右,缺点是破坏巯基棉,不能再生。

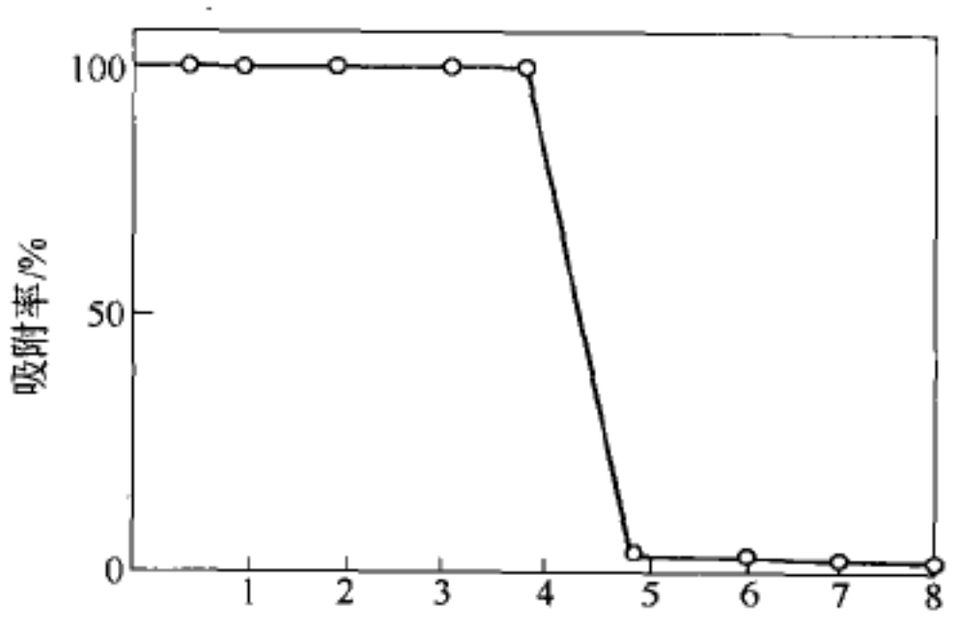


图57-4 吸附酸度的影响

(2) 盐酸解脱。采用2 mL 6 mol/L HCl,以流速2 mL/min进行解脱,可将吸附柱上的25 μg银解脱完全。该方法优点是不破坏巯基棉吸附柱,可连续使用8次。采用NaCl饱和的6 mol/L HCl洗脱银,可取得很好的效果。

(3) 氢溴酸解脱。采用2 mol/L氢溴酸溶液,可将25 μg银从吸附柱上完全洗脱。也可采用6 mol/L氢溴酸进行洗脱,可取得较好的洗脱效果。该方法的缺点是采用氢溴酸洗脱后,溴很容易游离析出而影响测定。

(4) 硫脲解脱。采用5 g/L硫脲 - HCl(1 +49)混合热溶液进行洗脱,4 ~7 mL足以使10 μg银从吸附柱完全洗脱。对比试验表明,该方法与上述3种方法相比具有较大的优越性:1)解脱率高;2)无毒,无气味;3)便于用原子吸收法测定。

(5) 硫氰酸铵解脱。盐酸、硝酸、氢溴酸、硫氰酸铵等对银的洗脱试验表明,采用盐酸、氢溴酸和硫氰酸铵均可取得良好的洗脱效果。2 ~8 mol/L的盐酸、氢溴酸均可定量洗脱银,但在较高酸度洗脱时,巯基棉变色甚至严重破坏。采用0.1 ~3.0 mol/L硫氰酸铵溶液可定量洗脱银,与其他酸作洗脱剂相比,硫氰酸铵作洗脱剂具有洗脱能力强,络合物稳定,银不水解,酸度低,无刺激性气味等优点。

方法的选择性:在大于3 mol/L硝酸介质中,微量银、砷、汞、金、硒、碲、铂和钯能同时被巯基棉吸附,而锑、铋、锡、铟、铜、铅、锌、镉及大量铁、铝、钙、镁等基体元素不被吸附。其中,砷、硒、碲等元素在样品用盐酸分解时大部挥发逸出,金、铂、钯不影响原子吸收光谱法测定银。

57.3 铂、钯、铑和铱的富集与分离

物料中的铂、钯、铑、铱的含量通常很微少,在测定之前一般都必须经过预先富集分离,除火试金法外,富集与分离的方法通常还有萃取分离、离子交换、萃取色层分离以及沉淀吸附等。近些年来,由于原子吸收光谱法和原子发射光谱法在贵金属分析上得到广泛的应用,使得在同一份溶液中同时测定铂族元素成为可能。因此,在贵金属富集、分离的研究工作中,人们除了研究从物料中分离、富集每种铂族元素外,还更多地注意到铂族金属元素的组萃取剂、组沉淀剂,使得从大量的基体元素中能够同时分离和富集几种或全部的铂族金属元素。

57.3.1 溶剂萃取法

57.3.1.1 金、银和铂族金属的萃取

A 正辛基苯胺萃取

正辛基苯胺可以作为贵金属的组萃剂。在3 mol/L盐酸中用正辛基苯胺萃取铂族金属和金、银,可以与大量的Ni^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}等贱金属分离。

Pt、Ir、An在1~12 mol/L盐酸中和Ru在2~9 mol/L盐酸中都能被1 mol/L正辛基苯胺的甲基异丁酮溶液定量萃取;钯在2 mol/L盐酸中定量萃取,随着酸度的增加,萃取率迅速下降;铑在8 mol/L盐酸中萃取率最大,当小于或大于8 mol/L盐酸时,随着盐酸酸度的减增,萃取率缓慢地下降。为了兼顾铑和钯的萃取,选用了3.0 mol/L盐酸溶液。

经正辛基苯胺萃取后,能将绝大部分的贱金属分离除去,铜与铂族金属的比值为4000:1的原始溶液,经正辛基苯胺的甲苯溶液萃取后,萃取物中两种金属的比值减少为20:1。经萃取分离后存在少量的贱金属,已经不影响铂族金属和金、银的原子吸收光谱法和发射光谱法的测定。

此方法已应用于萃取试液中的铱和钌。用非火焰原子吸收光谱法测定萃取液中的铱、钌。

B 二苯基硫脲-氯仿萃取

在6 mol/L盐酸中,有二氯化锡存在,可用二苯基硫脲-氯仿同时萃取铂族金属和金、银。在10%~50%的王水溶液中,可以用二苯基硫脲-乙酸丁酯萃取矿样溶液中微克量的金,可用原子吸收法直接测定萃取溶液中的金。Ag在很宽的盐酸浓度范围内(直到10 mol/L)和在0.1~2.5 mol/L硝酸溶液中可被0.05 mol/L的二苯基硫脲-氯仿溶液定量萃取。

铂族金属(尤其是铱)的氯络合物很稳定,不易与二苯基硫脲反应,氯络合物的稳定性按下列次序:Ir > Rh > Pt > Pd。加入二氯化锡后,破坏了氯络合物的稳定性,促使铂族金属与二苯基硫脲迅速反应,达到定量萃取。如果不用二氯化锡处理,铱只能萃取34%~36%。

环已烷-N'-苯基硫脲是环已烷基取代了二苯基硫脲中的一个苯基,萃取性能有所改变,可以在大量铜(0.1 mol/L)存在时定量萃取铱。

57.3.1.2 铂、钯、铑、铱、钌、锇、金的萃取

2-巯基苯并噻唑可以作为钯、铂、铑、铱、钌、锇和金的萃取剂。

在0.1~5 mol/L盐酸中,钯与2-巯基苯并噻唑的乙醇溶液作用,生成红色沉淀能被氯仿萃取,萃取率在99.5%以上。在室温且没有还原剂存在下,铂和铑是不被萃取的。若将溶液煮沸7~10 min,立即生成黄色沉淀可被氯仿萃取,萃取率与盐酸浓度有关,在4~6 mol/L盐酸中,萃取率大于99.5%,盐酸酸度低于4 mol/L,萃取率明显下降。在室温时溶液中滴加二氯化锡溶液,立即产生铂、铑的黄色沉淀,在此条件下,在0.25~2.0 mol/L盐酸中,也能定量萃取铂、铑,萃取率在99.7%以上。在含钌的1~6 mol/L盐酸中加入试剂后,煮沸,能定量萃取钌。铱在盐酸溶液中不能完全萃取,如有30 mL冰乙酸和0.2 g乙酸铵存在,在pH=1~6范围内,溶液煮沸1 h,可以定量地被2-巯基苯并噻唑-氯仿萃取。在pH=4时形成的蓝色锇-巯基苯并噻唑沉淀能被氯仿定量地萃取。金易被萃取,在0.1~6 mol/L盐酸中均可定量地富集在萃取剂中。

通过在不同条件用2-巯基苯并噻唑萃取,可将铂、钯、铑、铱彼此分离。在6 mol/L盐

酸中加入 10 mL 0.5% 2 - 巯基苯并噻唑的乙醇溶液，放置 5 min，加入 1 g 碘化钾，放置 5 min，用氯仿萃取溶液中的铂、钯（再通过丁二肟萃取，将铂、钯分离）。萃取铂、钯后的水相溶液，用水调节到盐酸酸度为 1.2 mol/L，加入 10 mL 2 - 巯基苯并噻唑和 15 滴 20% 二氯化锡溶液，放置 30 min，用氯仿萃取铑，铱留在水相中。

57.3.1.3 铂族金属的萃取

二辛基替乙酸胺 $CH_3CON(C_8H_{17})_2$ 能在 0.1 mol/L 盐酸溶液中萃取铂族金属，对 Ir^{4+} 的萃取能力尤强，分配系数高达 495。在 2 mol/L 盐酸中萃取率最小，在 6 ~ 17 mol/L 盐酸中萃取率最大，但是 Fe^{3+}、Sn^{4+}、Te 等金属离子随着酸度的增加，萃取率也增大。Au^{3+} 在所有的盐酸浓度中都能定量萃取。

57.3.2 离子交换法

57.3.2.1 离子交换树脂

铂族金属在盐酸介质中能形成 $[MeCl_6]^{2-}$、$[MeCl_6]^{3-}$ 和 $[MeCl_4]^{2-}$ 型氯络阴离子，当有过剩的氯离子存在时，这些络阴离子在溶液中是稳定的。在 pH = 1.0 ~ 1.5 的盐酸溶液中，铜、镍、铁、铅、碲等以阳离子形式存在。因此，铂族金属离子和贱金属离子在离子交换树脂上的吸附性能是不同的，这是应用离子交换树脂分离和富集铂族金属的基础。当含有铂族金属和贱金属的 pH 值为 1.0 ~ 1.5 的盐酸溶液，通过阳离子交换树脂柱时，贱金属离子吸附在树脂上而被分离，铂族金属离子完全通过树脂柱。

铂族金属的氯络阴离子在溶液中的稳定性较差。$[PtCl_6]^{2-}$ 最稳定，不论有无氯化钠存在，当 $[PtCl_6]^{2-}$ 通过阳离子交换树脂时，铂定量地进入溶液中。$[RhCl_6]^{3-}$ 在溶液中会缓慢地水解。所以，当通过阳离子交换树脂时，铑部分被吸附，有时吸附量达 10% ~ 15%。当溶液中加入氯化钠时，降低到 3.0% ~ 6.0%。如果有氯化钠存在，又用浓盐酸反复蒸干，铑的吸附可降至 1.0% 左右。经盐酸和氯化钠处理，溶液中的 $[RhCl_6]^{3-}$ 缓慢水解，随放置时间的增加，在阳离子交换柱上的吸附量也增加。新处理的溶液立即进行交换，铑损失 0.4%；放置 5 天后交换，损失 2.0%；放置 25 天后，损失高达 10% 左右。钯的氯络合物也有类似的水解现象，溶液中氯离子量增加，可增大 $[PdCl_4]^{2-}$ 的稳定性；当溶液中含有 1% 氯化钠时，含钯的氯络合物溶液通过阳离子交换柱时的损失由 2.0% 降到 0.5%，实际上全部进入淋出液中。金在盐酸溶液中也呈阴离子 $[AuCl_4]^-$，但有还原在阳离子交换柱上的危险，特别是用磺酸型的阳离子交换树脂时，不能保证金全部进入溶液中。

贵金属的氯络阴离子与季胺型阴离子交换树脂的亲和力很强，极易吸附，但不易从树脂上淋洗下来，只能采用将树脂灼烧灰化，或用硫酸和硝酸将树脂湿灰化后把吸附在树脂上的贵金属转入到溶液中，因此限制了它的使用。有人利用 717 型阴离子交换树脂富集矿样中的铂、钯和富集试液的铱、铂、钯。

图 57-5 所示的离子交换色谱动态分离流程可以分离 Au、Pt、Pd、Ir、Rh。该流程由阴离子交换色谱分离和阳离子交换色谱分离组成，试液流经 D301R 阴离子交换色谱柱后，Au、Pt、Pd、Ir、Bi 及部分 Pb、Zn、Sb 被树脂保留，大部分贱金属及 Rh 流出，用稀盐酸和水交替淋洗被保留的 Pb、Zn、Sb 等元素，用稀盐酸 - EDTA 溶液淋洗 Bi（淋洗 1），试液经上述进样与淋洗步骤，贵金属 Au、Pt、Pd、Ir 与贱金属分离。

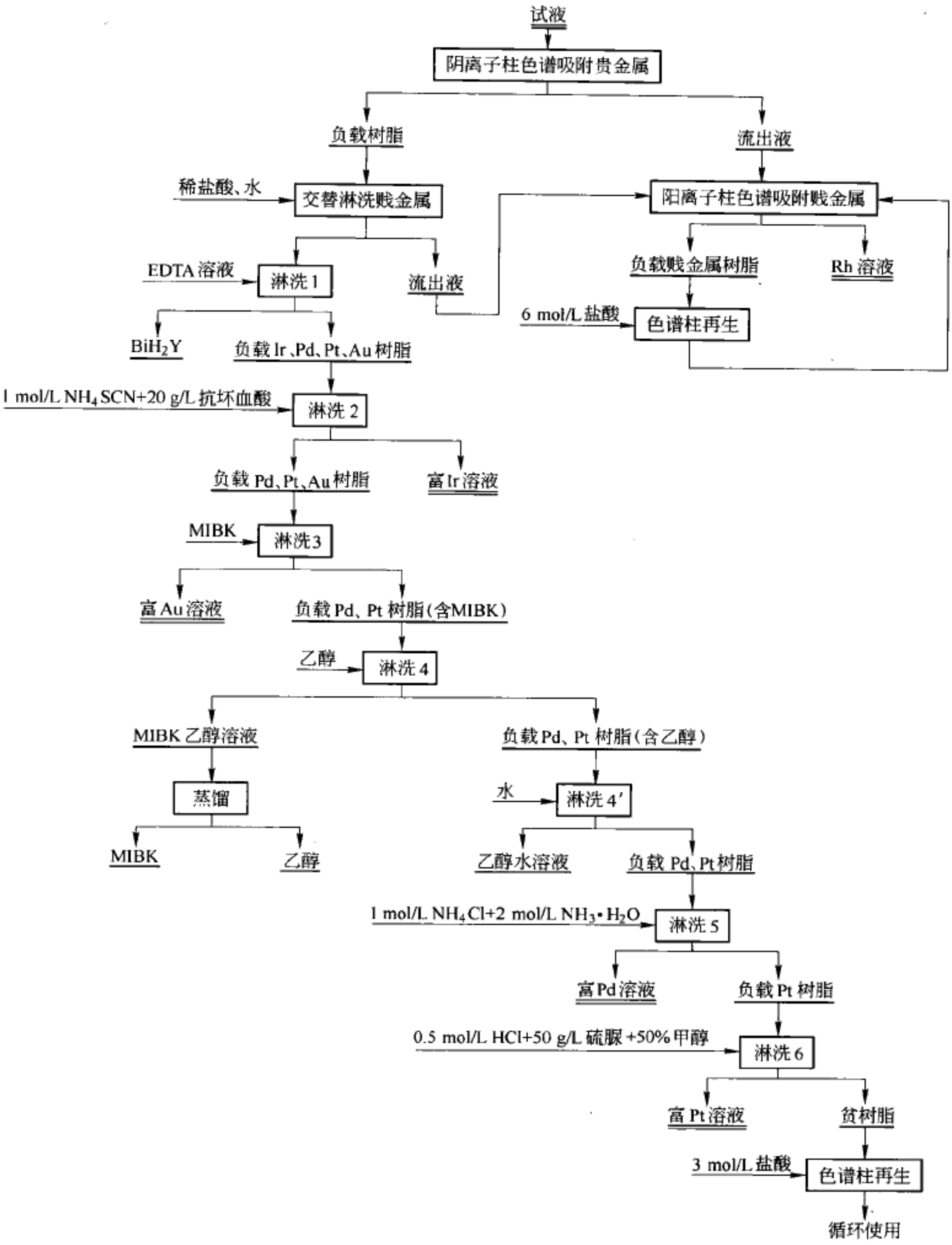


图 57-5 离子交换色谱分离贵金属流程

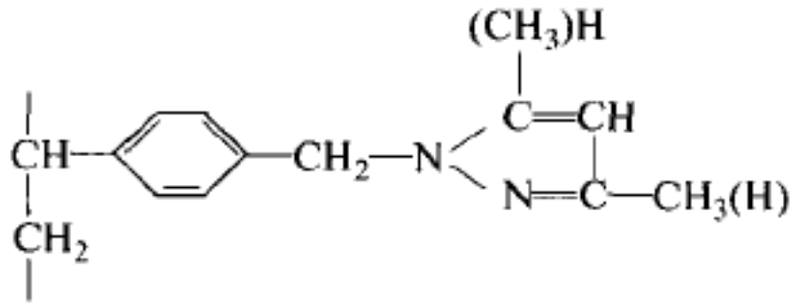
对于被吸附的贵金属,采用有选择性的淋洗剂按下列次序分步淋洗,Ir 用 1 mol/L NH_4SCN – 20 g/L 抗坏血酸溶液淋洗(淋洗 2),Au 用 MIBK 淋洗(淋洗 3),Pd 用 1 mol/L NH_4Cl – 2 mol/L 氨水溶液淋洗(淋洗 5),Pt 用 0.5 mol/L HCl – 硫脲(50 g/L) – 50% 甲醇(1 + 1)溶液淋洗(淋洗 6)。色谱柱用 3 mol/L 盐酸再生。

当实际样品中不需回收 Rh 时，单纯用阴离子交换色谱可将 Au、Pt、Pd、Ir 与贱金属分离并通过选用不同淋洗剂将 Au、Pt、Pd、Ir 相互分离。当需回收 Rh 时，可将两根柱子结合，即先通过阴离子交换色谱柱，然后将阴离子交换色谱进样流出液及部分淋洗液通过阳离子交换色谱柱，贱金属被吸附，Rh 流出，从而使 Rh 与贱金属分离。色谱柱用 6 mol/L 盐酸淋洗，贱金属被洗脱，色谱柱得到再生。

该方法用于铂钯精矿、铜阳极泥、铅阳极泥、粗铜、粗铅、贵金属二次合金等的分离，取得了满意的结果。

57.3.2.2 螯合树脂

螯合树脂是一种含有螯合基团的高分子化合物，能从水溶液中选择性地对金属离子吸附。螯合树脂是把离子交换与络合反应两种过程结合起来，所以它与普通的离子交换树脂比较具有选择性好，结合能力强的特点。但是，由于动力学性质的关系，它对离子的吸附或解吸的速度较慢。用于富集贵金属的螯合树脂有吡唑基团、酰胺基团、8－氨基喹啉及含磺胺胍基团的螯合树脂。其中，应用得最多的是含吡唑基团的螯合树脂，如 3(5) －甲基吡唑螯合树脂。其结构式为：



57.3.3 反相萃取色谱法

反相萃取色谱分离、富集贵金属还是在 20 世纪 70 年代开始的。文献用聚三氟氯乙烯粉作为载体，以磷酸三丁酯(TBP)为固定相，在 H_2SO_4 体系中 Au^{3+} 在 0.5 ~ 6 mol/L 时，分配系数大于 10^4，吸着是非常稳定的，Pt^{4+} 和 Pd^{4+} 在 4 mol/L H_2SO_4 中的分配系数分别为 40.0 和 72.0，而其他贱金属皆很少或不吸着，使贵金属元素与其他贱金属元素分离。然后，再选用适当的淋洗剂将铂、钯、铑、铱淋洗分离。

有关文献介绍了对试金合粒分离和测定贵金属的程序，反相萃取色谱分离非挥发性贵金属流程见图 57-6。

57.3.4 沉淀法

硫脲是能将铂族金属定量沉淀，与大量贱金属分离的一个组试剂。在含有贵金属的硫酸溶液中，加入硫脲晶体，加热，硫脲溶解后，溶液先形成黄色或红色的铂族金属与硫脲的络合物，继续加热，随着溶液的蒸发，酸度增加，溶液的颜色变深，以后变为褐色、黑色，并看到硫脲分解时析出的气泡，最后在浓硫酸中铂族金属与硫脲的络合物被分解，析出棕黑色的硫化物沉淀。铑在 150 ~ 170℃ 析出黑色沉淀，铂、钯在 190 ~ 200℃ 析出黑色沉淀，铱在 180 ~ 190℃ 析出棕色沉淀，钌在 120 ~ 140℃ 析出硫化物沉淀，锇在 180 ~ 200℃ 析出棕黑色的沉淀。这些硫化物的沉淀完全析出后，溶液中的颜色也随之消失。微克量的铱、钌和锇能被硫脲沉淀完全；在含铜的溶液中，90% 以上的铂、钯、铑和金可被硫脲沉淀出来。约 90% 的铜留在溶液中。

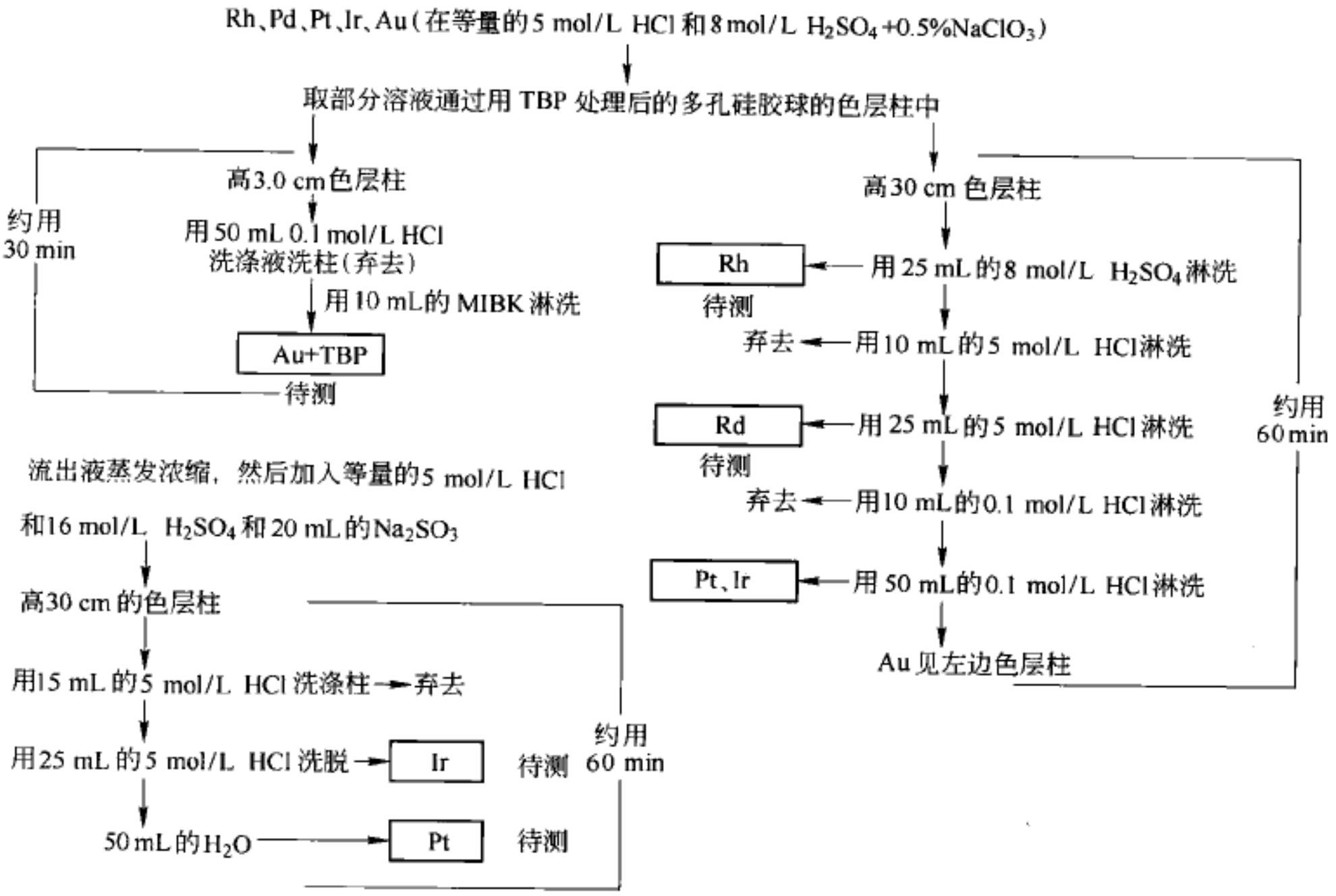


图 57-6 反相萃取色谱分离非挥发性贵金属流程

借助硫脲沉淀贵金属与大量贱金属分离的最佳条件与下列因素有关:(1)析出硫化物沉淀时溶液的温度;(2)卤族离子的存在;(3)硫脲的加入量;(4)浓硫酸的加入量;(5)载体的影响;(6)贱金属的存在。

57.4 锇和钌的富集与分离

57.4.1 蒸馏分离法

锇、钌的四氧化物沸点较低,由于在贵金属的溶样过程中经常需要使用强氧化剂,使锇、钌容易氧化为挥发性的氧化物,导致湿法处理过程中不能定量富集。因此,锇、钌一般在其他贵金属分离富集前采用特殊的蒸馏法进行分离。通过氧化和蒸馏,可把锇、钌从复杂的基体成分中离析出来,再通过适当的吸收剂把四氧化锇(或钌)捕集在吸收液中。蒸馏分离手续简单、快速,蒸馏产物纯净、单一,适合于用各种方法测定。

在 Os 的化学分离纯化方面,目前的分离富集手段除了常规蒸馏方法外,还有溴提取、CCl_4 提取和微蒸馏等几种方法。常规蒸馏是早期的常用方法,现在也仍有许多实验室在采用。其最突出优点是回收率高,可以达到 85%~90%。尽管如此,两种新的 Os 提取方法(溴提取和 CCl_4 溶剂提取法)正在一些实验室中取代传统的蒸馏法。

Os、Ru 的常规蒸馏有同时蒸馏、选择性蒸馏和多次蒸馏 3 种方式。同时,蒸馏是指 Os、Ru 同时蒸馏出来,OsO_4 和 RuO_4 分别捕集在各自的吸收液中。采用这种方法的关键是寻找一种定量吸收 RuO_4 而完全不吸收 OsO_4 的吸收液。此方法分离速度快,一个样品在 10 min 左右就蒸馏完毕, Os 与 Ru 质量比在 10∶1 或者 1∶10 的范围内,均能得到定量的分离。因

此,这种方法被广泛应用。选择性蒸馏采用先加入一种只氧化 Os 而不氧化 Ru 的选择性试剂把 Os 蒸馏出来,捕集在 Os 的吸收液中;待吸收完毕后,换上 Ru 的吸收液,再加入一种强氧化剂,进行 Ru 的蒸馏。这种方式的优点是吸收剂容易选择,即使在 Os、Ru 相互的比例大于 10 时,也能获得定量的分离。多次蒸馏是先把 Os、Ru 同时蒸馏出来,吸收在同一种吸收液中使之与大量杂质分离,然后把吸收液转移到另一个蒸馏瓶中,再用上述两种方法之一进行蒸馏。

蒸馏 Ru(或 Ru + Os)常用的氧化剂有:$HClO_4$、$HClO_4 + NaBiO_3$、$NaBrO_3$、$Cl_2 + NaOH$、$KMnO_4 + NaCl$、$PbO_2 + NaBrO_3 + NaCl$、$NaBiO_3 + KMnO_4 + NaBrO_3 + NaCl$、$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$、$KIO_4 + NaBrO_3 + NaCl$ 等。蒸馏 Os 常用的氧化剂有 $H_2O_2 + As_2O_3$、Ce^{4+} + 缩水磷酸、H_2O_2 + HCl 等。

蒸馏方法根据采用的氧化剂组合分为很多种,其中 $KMnO_4 + NaCl$ 法是最常用的方法,能够很快地将溶液中 Os、Ru 定量地蒸馏出来,而且锰的引入不会影响蒸馏残渣中 Pt、Pd、Rh、Ir 的富集和测定。Os、Ru 的蒸馏温度不宜太高,在 105 ~ 110℃时微克量 RuO_4 与 OsO_4 可被蒸馏出来。在更高温度蒸馏,某些元素会挥发玷污 Os、Ru 的蒸馏液。例如:铁在 150℃会蒸出,200℃时 Ir、Re、Cr、Se、Te 会蒸出。

Os、Ru 的吸收液通常是还原剂,能将它们的四氧化物还原成没有挥发性的低价状态,因此能将 Os、Ru 捕集在吸收液内。如果还原剂的氧化还原电位在 RuO_4 与 OsO_4 的电位之间,就有可能作为 RuO_4 的选择性吸收液。选择吸收液主要考虑能定量捕集 Os、Ru,但也要兼顾到使用的吸收液要有利于以后的测定。捕集 RuO_4 与 OsO_4 常用的吸收液有 NaOH、H_2O_2、HBr、HCl + 乙醇(硫脲)、As_2O_3、450 g/L NaSCN。选择性捕集 RuO_4 常用的吸收液有:HCl(1 +1)、HCl - 乙醇 - H_2SO_4、H_2SO_4 - Hg_2SO_4 - 乙醇、H_2O_2 - H_2SO_4。

Os、Ru 的测定可利用其催化铈(Ⅳ) - 砷(Ⅲ)体系的氧化还原反应,进行催化光度法测定,也可以采用仪器分析方法(ICP - 光谱法或质谱法)测定。

以蒸馏—催化光度法为例,Os、Ru 测定的主要操作过程如下:

(1) 试样的分解。称取 5 g 经研磨、干燥的试样置于 30 ~ 50 mL 铁坩埚中,加入 4 ~ 5 倍的 Na_2O_2,搅匀,上面覆盖一层 Na_2O_2,盖上坩埚盖,放入 700℃高温炉中熔融 20 ~ 30 min。若试样中含硫或有机物较多,先用 10 g 的 NaOH 在 500℃熔融 10 min,趁热在不断搅动下撒入 Na_2O_2 直至剧烈的反应停止,分次加入 15 g 的 Na_2O_2,再在 650 ~ 750℃高温炉中熔融 15 ~ 20 min, 取出坩埚,冷却。

(2) 吸收液的配制。Ru 吸收液(同时充当 Os、Ru 分离剂)是将 400 mL 水中加入 222 mL 硫酸(1 +1)、40 mL 乙醇、1 mL 浓盐酸,搅拌冷却后以水定容至 1000 mL 配制而成。Os 吸收液是将 10 g 三氧化二砷、5 g 氢氧化钠,以约 20 mL 水微热溶解用水稀释至约 700 mL,加入 230 mL 硫酸(1 +1)搅拌冷却后定容到 1000 mL。

(3) 蒸馏分离。锇钌常规蒸馏器示意图见图 57-7。将坩埚置于 400 mL 烧杯中,用 150 mL 温水提取熔块,用水洗出坩埚和坩埚盖,冷却至室温。将溶液移入 1000 mL 烧瓶中,加入几粒方解石(或细瓷管),用水洗烧杯及蒸馏瓶内壁,滴加硫酸(1 +1)涂于瓶颈及蒸馏瓶和支管连接的磨口处。在第一吸收管中准确加入 25 mL 的 Ru 吸收液,在第二吸收管中准确加入 25 mL 的 Os 吸收液。将蒸馏器漏斗插入蒸馏瓶口,用联管将第一、第二吸收管连接起来,接口处涂抹几滴硫酸。从边管漏斗加入 120 mL 硫酸(1 +1)、25 mL 饱和高锰酸钾溶液和 4 ~ 5

滴氯化钠溶液(ρ_{NaCl} = 200 g/L),用水洗漏斗,关闭活塞,摇动蒸馏瓶使溶液均匀。此时,溶液应澄清透明。将蒸馏瓶架于电炉上,第二吸收管浸入冷水槽中,加热蒸馏器,待溶液沸腾后适当调节炉温,蒸馏进行到第二吸收管内溶液增至 37 ~ 40 mL 时,迅速取下导管和吸收系统,将吸收管置于水中冷却至室温。卸下吸收管,用水冲洗支管,以水稀释至 50 mL 刻度。第一吸收管中的溶液用于测定 Ru,第二吸收管中的溶液用于测定 Os。

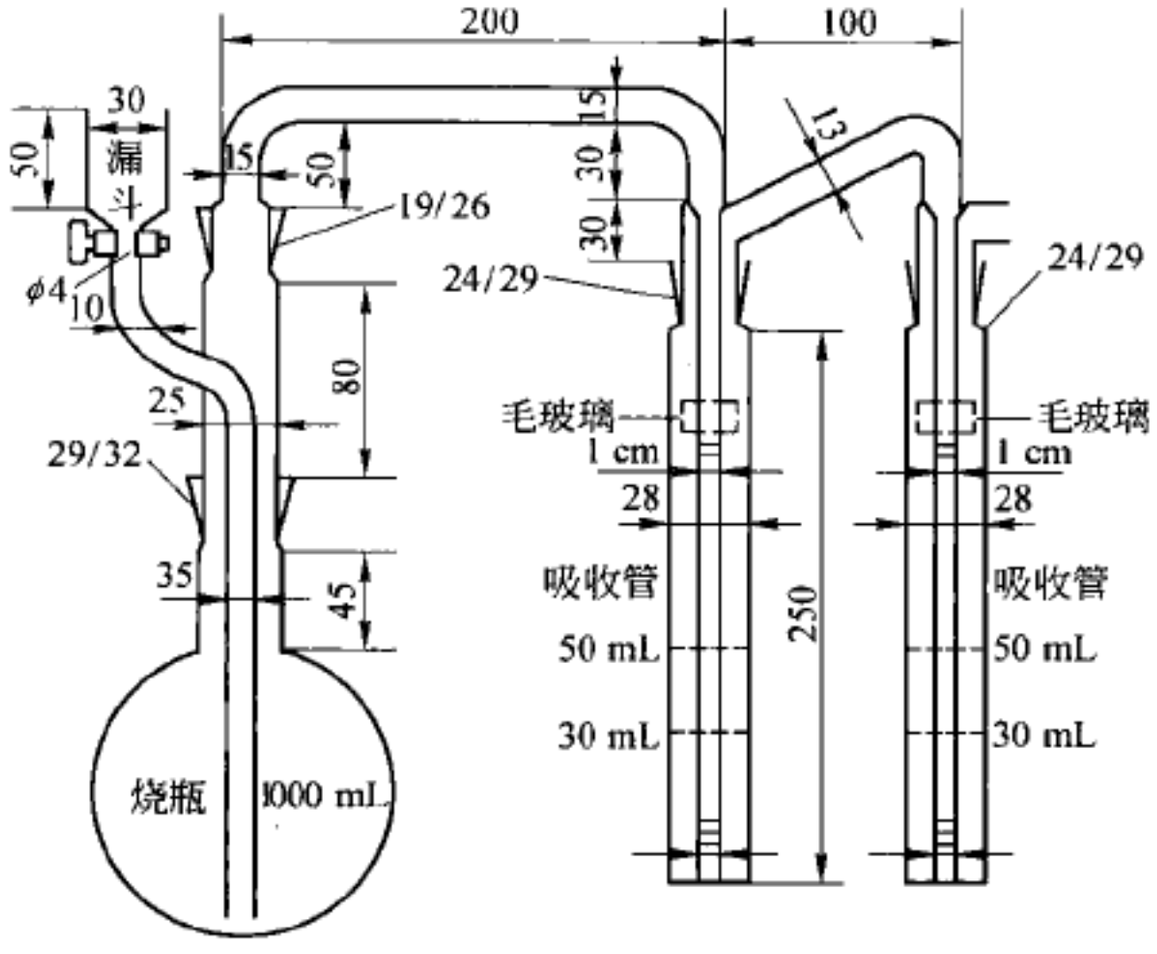


图 57-7 锇、钌常规蒸馏器示意图(材料:硬质玻璃)

蒸馏器皿在使用前要洗净,办法是用热王水浸泡,使沉积物溶解,用水冲洗干净,再用热的 15% 溴化钠溶液洗涤或用氯气熏内壁,清除可能沉积的钌。

(4) 测定。经蒸馏分离后,采用催化光度法测定时,能影响测定的元素只有卤素,可以通过加入硫酸汞的方式消除干扰。以固定时间法可以测定 Os、Ru 含量在 $1 \times 10^{-9} \sim 0.05 \times 10^{-6}$ 的岩石和地质物料;以固定浓度法可以测定 Os、Ru 含量在 0.05×10^{-6} 以上的岩石和地质物料。

57.4.2 萃取分离法

OsO_4 和 RuO_4 可以同时被四氯化碳或氯仿选择性地萃取,作为富集锇、钌与贱金属分离的手段。

OsO_4 在酸性溶液中,当离子强度为零时,在水相和四氯化碳中的分配系数为 13.0;当锇的浓度很稀,在痕量分析中离子强度为 1 时,分配系数为 14.8。例如:用氯仿萃取时,分配系数为 19.1。在碱性溶液中不易萃取。

RuO_4 也被四氯化碳或三氯甲烷萃取,分配系数 $[RuO_4]_{CCl_4}/[RuO_4]_{H_2O} = 58.4$,因此 OsO_4 和 RuO_4 可被有机溶剂同时萃取,选择性很好,能同时萃取到四氯化碳和三氯甲烷中的只有极少数的无机物质(如 I_2,$GeCl_4$)。

通过加入适当的还原剂和氧化剂,可将锇与钌彼此分离。在含 RuO_4 和 OsO_4 的溶液中,加入 Fe^{2+} 把锇和钌还原到低价,Ru^{8+} 很快地被还原,Os^{8+} 还原速度较慢。加入 20 mg Fe^{2+} 在 5 min 内用四氯化碳萃取,90% 左右的 OsO_4 仍能萃入有机溶剂中;隔 0.5 h 后萃取,

13% OsO_4 被萃取。加入 Fe^{2+} 后，再加入硝酸到溶液的浓度为 5 ~ 6 mol/L，可以选择性地将锇氧化到 8 价，钌不被氧化，可以用四氯化碳或氯仿萃取 OsO_4，钌留在水相中。加入足够的 Ag_2O_3，把钌氧化到 8 价后，再用四氯化碳萃取 RuO_4，达到锇、钌的分离。

RuO_4 和 OsO_4 同时萃取到有机溶剂中，先后通过不同的还原剂反萃取，也可使锇、钌分离。加入 H_2O_2 的稀盐酸(0.5 ~ 1.0 mol/L)摇荡，RuO_4 被还原进入水相中。钌分离后，用 As_2O_3 的硫酸溶液反萃取，OsO_4 被还原，进入水相。水相中的钌或锇，可以用催化比色法或其他方法测定。

58

贵金属的测定方法

用于贵金属的测定方法很多，主要有滴定法、分光光度法、电化学分析法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、称量法、化学发光法、荧光光度法、催化动力学法、X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体 - 质谱法、中子活化法等。相对而言，前 5 种方法研究报道较多，且在实验室得到普遍应用，而其他方法应用较少，因此本章节就滴定法、分光光度法、电化学分析法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法进行分述。

58.1 分光光度法及其应用

在贵金属矿物和环境试样的测定中，分光光度法目前仍是主要的技术之一。近年来，合成了许多新的显色试剂，提出了不少新的分析方法，从而在选择性、灵敏度、准确度和测定范围等方面改善了对贵金属元素的测定条件。

卟啉衍生物平面共轭分子具有较大的吸收截面积和较窄的光谱半峰频率宽度，与贵金属元素形成的络合物具有较高的灵敏度，且在 400 ~ 500 nm 处有强烈的吸收带。表面活性剂的加入，对某些显色体系具有增溶、增敏和增效的作用，表观摩尔吸光系数 $\varepsilon \geqslant 10^5$。

杂环偶氮类试剂是测定贵金属离子的高灵敏显色剂，其选择性以杂环偶氮胺类最佳，杂环偶氮苯甲酸类次之，杂环偶氮酚类较差。杂环偶氮胺类试剂因其能与 Pd 在强酸性介质中直接显色而具有很高的选择性，成为测定 Pd 的特效试剂。安替比林偶氮类已用于 Pd 的测定，噻唑及苯并噻唑偶氮类已用于 Au、Pt、Pd、Rh、Ru 的测定，吡啶偶氮类已用于 Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 的测定。罗丹宁类衍生物氯磺酚偶氮罗丹宁在酸性或强酸性介质中能与 Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 显色，最大吸收在波长 500 ~ 530 nm 范围内，$\varepsilon = (2 \sim 12) \times 10^4$，线性范围宽（μg 级 ~ mg 级），故被称为贵金属的组试剂。由于该试剂在不同的酸度条件下与贵金属离子显色反应的能力不同，故可利用其介质、显色条件的差异，降低或消除共存贵金属离子之间的干扰。在表面活性剂存在下，罗丹宁双偶氮类衍生物在 pH = 7 ~ 10 时能与 Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 等元素形成红色络合物，其灵敏度和对比度明显增加。表面活性剂在一定条件下还能起到掩蔽部分金属离子的作用，提高了方法的选择性。

硫代米蚩酮（TMK）的同系物 4,4' - 双（二乙氨基）二甲苯硫酮试剂与金形成可被有机溶剂萃取的不同配位基络合物。试剂与 Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir 在 pH = 3 ~ 6 的弱酸性介质中形成红色络合物，最大吸收在波长 500 ~ 665 nm 范围内，表观摩尔吸光系数 $\varepsilon \geqslant 10^5$。有机溶剂和表面活性剂对形成的有色络合物有增溶、增敏和增稳作用。Au、Ag、Pd 于室温下与之反应，但 Pt、Rh、Ir 则需在水浴加热条件下才能使显色反应完全，利用此反应温度的差异，可提高测定的选择性。

硫脲类衍生物能与 Pt、Pd、Rh 反应，且具有较高的选择性，近 50 余种离子不干扰测定，方法灵敏度 $\varepsilon = 10^4$。电负性配体（Cl^-、Br^-、I^-、$SnCl_3^-$、CN^-、SCN^- 等）与 Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru 形成络阴离子后，再与疏水性强的碱性染料（如二苯甲烷类、占吨类、噻嗪类、噁嗪类）生成电中性多元络合物，用浮选光度法测定，表观摩尔吸光系数 $\varepsilon = 10^5$；在非离子表面活性剂存在下，水相光度法测定，$\varepsilon = 10^6$；用离心光度法测定，$\varepsilon = 10^7$。利用贵金属离子催化 KIO_4（$KBrO_3$）氧化碱性染料或对称、不对称变色酸双偶氮衍生物褪色，从而测定 Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru，方法灵敏度较高，检出限为 $10^{-11} \sim 10^{-6}$ μg/mL。喹啉衍生物在 pH = 4 ~ 6 介质中，阴离子表面活性剂存在条件下，与 Au、Ag、Pt、Pd 形成灵敏度较高的络合物（$\varepsilon = 10^4$），吸收波长在 550 ~ 580 nm。

由于矿物和环境试样中的贵金属含量低和组成复杂，具有不同特点的各种光度分析技术在不同分析对象中可发挥作用。例如：催化动力学显色、褪色分析技术提高了测定的灵敏度，检出限为 $10^{-11} \sim 10^{-5}$ μg/mL，已用于所有贵金属元素的分析中，但铂族元素相互干扰测定，需要与分离富集技术联用。流动注射 - 光度分析技术测定速度快、精度好、取样少、易于自动化，已用于贵金属元素的分析中，检出限一般为 10 ~ 20 ng/mL。多波长、导数分析技术利用波长的选择，扣除背景干扰，从而起到掩蔽干扰元素的作用，而且能够进行 2 ~ 3 种元素的同时测定。当待测溶液中干扰元素较多或待测离子浓度较低时，普遍采用萃取、活性炭、树脂或蒸馏分离富集。固相分光光度法是一种灵敏、快速、分离富集与测定同时进行的分析方法，测定的灵敏度较一般光度法高 2 ~ 3 个级。滤纸负载固相反射散射分光光度法以滤纸作为载体，将络合物直接分离富集到滤纸上，弥补了固相分光光度法装样厚度不能大于 0.5 cm 的不足。近年来发展的固相萃取分析技术是利用贵金属离子与试剂形成疏水性有色络合物，将超痕量的金属离子从大体积或复杂组分的样品液中富集分离出来，用小体积无污染的溶剂（无水乙醇）溶解沉淀后光度法测定，其富集倍数高达 200 ~ 300 倍，方法已应用于 Au、Ag、Pt、Pd、Rh 的分析研究。

此外，化学发光、荧光分析技术灵敏度高、仪器简单、取样少、分析速度快、线性影响浓度范围宽，表面活性剂的存在能够加速反应、增加试剂的稳定性和增大发光强度的作用。化学发光法与其他技术联用，如时间分辨化学发光法、固相化学发光法，以及新出现的纳米化学发光法，使化学发光分析技术出现了广阔的应用前景。由于本节涉及的方法较多，除筛选少数具有代表性和实用性的测定方法外，其余有关贵金属的光度分析研究和应用可参考相关的专著及文献。

58.1.1 金的分光光度测定

分光光度法测定试料中的金，目前在国内外仍然是主要的测试手段之一。随着高灵敏度显色剂的出现和高灵敏、高精度分光光度计的研制，分光光度法测定不同物料中的微量金仍是具有发展前途的方法。

关于金的光度分析的有机试剂已有专著介绍。以下仅选择几种常用的方法进行介绍。

58.1.1.1 灿烂绿法

灿烂绿（亮绿）是用于萃取光度法测定微量金的一种常见的碱性染料。在 12.5 mL 盐酸（0.5 mol/L）中加入 10 μg 金，然后加入 10 mL 各种有机溶剂及 0.2 mL 灿烂绿溶液（10 g/L），振荡 1.5 min，在分光光度计上测定有机相的吸光度。灿烂绿与金形成的离子缔合物可被甲

苯、苯、乙酸丁酯萃取,其灵敏度有如下的顺序:甲苯 > 苯 > 乙酸丁酯。萃取剂空白的颜色强度有如下顺序:乙酸丁酯 > 甲苯 > 苯。金与灿烂绿的络合物在波长 630 nm 处有一最大的吸收峰。灿烂绿的水溶液为绿色,在酸性介质中具有不稳定性。当试剂直接加入到酸性溶液中,颜色迅速退去,对萃取有很大影响。但只要试剂溶解在有机相中不与酸接触,可稳定较长的时间。为此,可将灿烂绿配成乙醇溶液,用苯稀释,或将试剂的乙醇溶液加到萃取溶剂中。这两种方法均可得到较好的重现性。酸度对萃取的影响很大,随着萃取酸度增加,颜色减弱。有色络合物可以稳定 24 h 以上。如果有机相与水相不分离,在 20 min 内颜色保持稳定。随着放置时间的增长,颜色减弱,80 min 后颜色减弱 8% ~10% 。因此,在萃取后务必将水相分出。

Au(Ⅲ)与灿烂绿的离子缔合物摩尔吸光系数分别为 1.07×10^5(波长 630 nm)、1.75×10^4(波长 420 nm)。金在 0 ~20 μg /10 mL(波长 630 nm 处)和 0 ~100 μg/10 mL (在波长 420 nm 处测量)的质量浓度范围内符合比尔定律。Fe_2O_3 的允许量小于1 mg。W^{6+} 产生绿色沉淀,As(Ⅴ)、NO_3^-、Sb(Ⅴ)和大于 1 mg 的 Fe_2O_3 以及氧化剂对此均有严重干扰,必须除去。

58.1.1.2 结晶紫法

用结晶紫比色测定金,也是一种常用的分析方法,可用于多种试料中金的测定。例如:矿物岩石、尿、空气、蔬菜、水、土壤、岩石沉积物以及贫矿和有色金属中的金。在含有 Cl^-、Br^-、I^-的酸性溶液中,结晶紫与 $AuCl_4^-$(或 $AuBr_4^-$、AuI_4^-)形成离子缔合物,可用苯、甲苯、乙酸丁酯、苯甲酸丁酯等溶剂萃取。萃合物的摩尔吸光系数分别为:$\varepsilon_{615} = 1.06 \times 10^{-5}$(苯)、$\varepsilon_{605} = 8.89 \times 10^4$(甲苯)、$\varepsilon_{600} = 1.02 \times 10^5$(乙酸丁酯)、$\varepsilon_{605} = 9.69 \times 10^4$(苯甲酸丁酯)。由于结晶紫在盐酸中不很稳定,加入显色剂后应立即萃取。当有足够量结晶紫存在时,有机溶剂中的颜色可以稳定 1 h,若将显色后的有机相转入氯化钠溶液可使其颜色更加稳定。

该方法的主要干扰元素有铊(Ⅲ)、锑(Ⅴ)和汞(Ⅱ)。铊(Ⅲ)的灵敏度比金高,但一般试样中含量甚微,影响不大。锑有干扰,可加入磷酸消除。

58.1.1.3 孔雀绿法

孔雀绿是酸碱指示剂。在弱酸性溶液中,孔雀绿与金的卤络阴离子形成离子缔合物,可被苯、甲苯、乙醚、乙酸乙酯及甲基异丁基酮等有机溶剂萃取。孔雀绿在水溶液中最大吸收峰在波长 620 nm 处,用苯萃取后,孔雀绿不进入苯层,空白值很小。孔雀绿与 Au(Ⅲ)的有色络合物在苯层中的 $\lambda_{max} = 640$ nm,在氢溴酸和盐酸介质中均可以进行比色,但盐酸介质的稳定性稍差,选用氢溴酸介质较好。在氢溴酸溶液中,显色酸度范围在 0.4 ~1.4 mol/L,$\varepsilon = 9.3 \times 10^4$,酸度过大,吸光度稍有下降。

由于孔雀绿在酸性溶液中容易分解,因此在显色过程中一般采用先加入有机溶剂,后加入孔雀绿溶液,并立即萃取。若在萃取后将有机相分出于另一干燥的比色管中,则至少可稳定 14 h。在波长为 640 nm 处,金量在 0 ~30 μg 范围内符合比尔定律。

干扰元素情况同灿烂绿法和结晶紫法无多大差异,有较好的选择性,贱金属在常量范围内不影响测定。干扰最严重的是铊(Ⅲ)和锑(Ⅴ),小于 80 μg 汞不干扰,大量铁存在则干扰。在氢溴酸介质中测定时,常引入磺基水杨酸,以消除铁和溴的影响。但是,随着磺基水杨酸的加入量增加,吸光度也略有降低。常选用 1 mL 的磺基水杨酸溶液(10 g/L)。

孔雀绿萃取光度法与活性炭吸附、萃取色谱、泡沫塑料等分离富集手段相结合,已广泛

应用于岩石、矿物、矿石及其他地质物料中微量金的测定。

58.1.1.4 含巯基类染料法

硫代米蚩酮的系统命名是4,4′-双(二甲胺基)硫代二苯甲酮,简称TMK或MTK。试剂不溶于水而溶于乙醇、乙醚、丙酮、异戊醇、丁醇等有机溶剂中。硫代米蚩酮也可作为Hg(Ⅱ)和Pd(Ⅱ)及其他金属离子的光度试剂。

硫代米蚩酮与金生成的红色络合物沉淀溶于乙醇溶液(1+1),也可被异戊醇、正丁醇、乙酸丁酯、二甲基甲酰胺、甲基异丁基酮、甲基异丁基酮-异戊醇、乙酸丁酯-甲基异丁基酮、三正辛胺-甲苯、三氯甲烷等萃取。由于萃取介质、萃取剂的不同,有色络合物的最大吸收峰稍有差异,一般波长选择在625~560 nm范围内;显色酸度范围以pH=3.0±0.5为宜。

在表面活性剂存在下,由于产生胶束增溶作用,使TMK与金生成的红色络合物溶于水,可使光度测定在水相中进行。常用的表面活性剂有曲通X-100、吐温-80、十二烷基磺酸钠、溴化十六烷基三甲基铵等。

硫代米蚩酮试剂溶液极不稳定,如避光保存则能增加其稳定性。因此,一般将TMK的乙醇溶液保存在暗处,尽量避免与光和空气接触。用三水合乙酸钠进行固相稀释作为制备稳定剂的一种方法,固体试剂能保存几个月。如果使用含有TMK和冰乙酸钠的无水乙醇溶液的混合试剂,可以简化分析操作手续,而且能提高精密度。TMK在酸性乙醇介质中溶解比在单独的乙醇中要快得多,这样制成的试剂如保存于暗处可以稳定一个月以上。也可以制备成丁醇-TMK混合试剂,同样可达到此目的。

应用TMK光度法测定金时,主要干扰元素是Pt^{4+}、Pd^{2+}、Tl^{3+}、Hg^{2+}、Sb^{5+}等。1 μg钯(Ⅱ)和0.01 mg铂(Ⅳ)得到的吸光度分别相当于1.3 μg和0.8 μg金。这些正误差的消除,可用乙酸乙酯萃取。Pd^{2+}在5 μg以下可加5滴饱和丁二酮肟溶液络合消除。0.1 mg汞(Ⅱ)不干扰,1 mg汞的吸光度相当于3.7 μg的金。60 μg Tl(Ⅲ)不干扰,当在缓冲剂中加入0.3 mL饱和EDTA溶液,可允许150 μg Tl(Ⅲ)的存在。锑的干扰严重,在测定中,1 μg的锑得到的吸光值几乎与金相同;消除方法是在磷酸介质中,三氯化铁作接触剂,加入过氧化氢,煮沸溶液使锑全部转化为锑酸沉淀。

在酸性介质中,空气、微量氯、亚硝酸等使TMK氧化为绿色,应注意避免其存在。其中,NO_2^-的干扰可以加入5滴脲素溶液(200 g/L),在沸水浴中保温5 min,加以消除,但脲素的用量不宜过多,否则结果偏低。

硫代米蚩酮是测定金的灵敏度较高的显色剂($\varepsilon > 10^5$),一般采用萃取光度法、目视比色法以及胶束增溶光度法,现已用于岩石、矿物、矿石、废水、化探样品等物料中微量金的测定。

58.1.2 银的分光光度测定

自从原子吸收光谱法用于银的测定以来,光度法测定银的研究工作和实际应用显著地减少。然而,某些银的光度法具有灵敏度高、设备简单等优点。因此,在某种场合下,光度法仍不失为银的一种方便的测定手段。

58.1.2.1 三苯甲烷碱性染料法

在测定银的三苯甲烷碱性染料光度法中,通常采用的染料有孔雀绿(MaG)、甲基紫(MV)、结晶紫(CV)、亮绿(BG)等。在酸性溶液中,这类染料能够形成具有高分子量的阳

离子,并与银的络阴离子缔合成有色络合物——离子缔合物。这种离子缔合物难溶于水,但易溶于非极性和弱极性有机溶剂,所以适用于萃取光度法测定,其灵敏度和选择性都很高,摩尔吸光系数一般为 $n\times10^4$。采用的有机溶剂主要是苯、甲苯、二甲苯等。采用的阴离子有 Br^-、I^-、CN^-等。

在几十种有机溶剂中,只有苯和甲苯适宜,对于乙基紫(EV)也可用二甲苯。在苯和甲苯有机溶剂中,乙基紫与 $AgBr_2^-$ 形成的萃合物 $\varepsilon=1.03\times10^5$,稳定性最好,萃合物的形式为 $RAgBr_2$,银质量浓度在 0.1 ~ 1 μg/mL 范围内符合比尔定律。

在 0.1 mol/L NaOH 溶液中用苯可萃取 CV 与 $Ag(CN)_2^-$ 形成的缔合物,在波长 660 nm 处进行光度测定,银质量浓度范围为 0.1 ~ 10 μg/mL。在 pH = 2.6 ~ 6.0 的溶液中,采用 1,2 - 二氯乙烷萃取 MV - $Ag(CN)_2^-$ 缔合物,萃合物 $\lambda_{max}=657$ nm,$\varepsilon=9.95\times10^4$,银质量浓度在 0.3 ~ 10.8 μg/10 mL 范围内符合比尔定律。Cu(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)干扰测定,加入 EDTA 可以消除。

58.1.2.2 罗丹明 B 类碱性染料法

利用银和卤化物形成的络阴离子与罗丹明 B(RB)类碱性染料形成的离子缔合物可进行萃取光度测定,但研究较少。

在聚乙烯醇存在下,在酸性和中性水溶液中,银与碘化物的络阴离子与罗丹明 B 形成离子缔合物,借此可直接在水相中进行光度法测定。形成离子缔合物的适宜酸度范围为 0 ~ 0.04 mol/L 硝酸介质(pH = 7 ~ 1.4),离子缔合物的组成为 $[RB]_2[AgI_3]$,$\lambda_{max}=600$ nm,$\varepsilon=1.65\times10^5$,银质量浓度在 1 ~ 12 μg/25 mL 范围内符合比尔定律。吸光度的稳定性随室温升高而降低,在室温低于 15℃时,吸光度稳定 40 ~ 60 min;在 20℃左右,约稳定 30 min;室温超过 25℃,吸光度仅稳定 5 ~ 10 min;当室温达 30℃时,不仅颜色不稳,而且吸光度也降低 30% 以上。Pb(Ⅱ)、Bi(Ⅲ)、Sb(Ⅲ)、Hg(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)对测定有干扰,加入 40 ~ 100 mg 硫脲和 100 mg 柠檬酸铵可消除 500 μg Cu(Ⅱ),10 μg Bi(Ⅲ)、Hg(Ⅱ),5 μg Sb(Ⅲ)的干扰。

在 pH = 1 ~ 3 及过量 I^- 存在下,$[AgI_3]^{2-}$ 络阴离子与丁基罗丹明 B 形成离子缔合物,采用非离子表面活性剂吐温 - 80 实现增溶、增敏和增稳,提出了一个高灵敏的、在水相测定的双波长分光光度法。该体系 $\lambda_{max}=605$ nm,负峰波长为 555 nm,将双峰测量引入离子缔合物体系,正 - 负峰吸光度之和与 Ag(Ⅰ)浓度呈线性关系,$\varepsilon=3.26\times10^5$,比仅用正峰测量灵敏度高约 1.5 倍。该方法稳定性较好,在 30℃条件下至少可稳定 90 min。Cd(Ⅱ)、Au(Ⅲ)、Hg(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Sb(Ⅲ)、Bi(Ⅲ)对测定有干扰,加入 5 mL 硫脲溶液(10 g/L)可掩蔽 5 μg Au、Cu、Sb,2 μg Pb。采用 410 呱啶树脂分离富集,可测定复杂的地质样品。

58.1.2.3 偶氮类染料法

偶氮类染料较多,在银的光度测定中,以 2 - 吡啶偶氮类染料和重偶氮类染料应用最广泛。2 - 吡啶类偶氮包括 1 - (2 - 偶氮吡啶) - 2 - 间苯二酚(PAR)、1 - (2 - 偶氮吡啶) - 2 - 萘酚(PAN)、2 - [(5 - 溴 - 2 - 吡啶)偶氮] - 5 - 二乙氨基苯酚(5 - Br - PADAP)、2 - [(5 - 氯 - 2 - 吡啶)偶氮] - 5 - 二乙氨基苯酚(5 - Cl - PADAP)、2 - [(3,5 - 二溴 - 2 - 吡啶) 偶氮] - 5 - 二乙氨基苯酚(3,5 - Br_2 - PADAP)等;重偶氮类染料包括镉试剂、镉试剂 A、镉试剂 2B、2 - 氯 - 4 - 硝基苯基重偶氮基偶氮苯(CNDAA)等。

在 pH = 10.5 条件下,PAR 与 Ag(Ⅰ)可生成红色络合物,λ_{max} = 510 nm,$\varepsilon = 2.03 \times 10^4$,银质量浓度在 0.16 ~ 1.6 μg/mL 范围内符合比尔定律,络合物的组成比为[Ag]:[HR](摩尔比) = 1:1。

银与 PAN 在碱性介质中生成有色络合物,可被苯 - 异丁醇(7 + 3)萃取,λ_{max} = 540 nm,$\varepsilon = 2.16 \times 10^4$,银质量浓度在 0.1 ~ 2.8 μg /mL 范围内符合比尔定律,络合物的组成比为[Ag]:[HR](摩尔比) = 1:1。Cu(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、SCN^-、EDTA 等对测定有干扰。

5 - Br - PADAP 与银在中性和弱碱性介质中可形成有色络合物,但有色络合物不溶于水,易溶于有机溶剂及与水互溶的混合溶剂中(如乙醇和丙酮)。例如:引入阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠等,可形成能溶于水的胶束增溶络合物,使显色反应的灵敏度大大提高。在十二烷基硫酸钠存在下,5 - Br - PADAP 与银形成胶束络合物。显色的最佳酸度为 pH = 8 ~ 10 的硼砂缓冲溶液,λ_{max} = 550 nm,$\varepsilon = 6.3 \times 10^4$,银质量浓度在 0 ~ 25 μg/25 mL 范围内符合比尔定律,络合物的组成比为[Ag]:[5 - Br - PADAP](摩尔比) = 1:2,络合物在 20 min 内显色完全,5 h 内吸光度稳定不变。Fe(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Bi(Ⅲ)等元素干扰测定。为此,可采用萃取法分离,含量低可采用 CyDTA(1,2 - 环己二酸四乙酸)进行掩蔽。该方法用于照相定影液中银的测定。

58.1.2.4 含硫类染料法

用于光度法测定银的含硫类染料有双硫腙、硫代米蚩酮、金试剂等。

双硫腙法(二苯基硫代卡巴腙法)是测定银最灵敏的有机试剂之一,可用萃取光度法测定微量的银。双硫腙与银在弱酸性介质中可形成一种黄绿色络合物,不溶于水,但可被 CCl_4、$CHCl_3$、苯等有机溶剂萃取。在 570 ~ 620 nm 范围内试剂与有色络合物的吸光度差别最大,故测定时通常选用 620 nm 为测定波长,银质量浓度在 0 ~ 20 μg/25 mL 范围符合比尔定律。

双硫腙并非是光度法测定银的专属性试剂,为数众多的有色金属离子均能与之生成有色络合物,但向被测溶液中加入络合剂可提高试剂的选择性。采用 EDTA 为掩蔽剂时,可消除 200 mg Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ),100 mg Bi(Ⅱ),50 mg Tl(Ⅲ),20 mg Cu(Ⅱ)的干扰。大于10 μg 的 Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)干扰测定。汞和大量铜亦有影响。

硫代米蚩酮(TMK)是测定银的灵敏度较高的试剂,通常采用胶束增溶光度法进行测定,现已用于岩石、矿物、废水等物料中微量银的测定。在 pH = 2.8 ~ 3.2 的乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液中,TMK 与银形成一种不溶于水的红色络合物,可溶于与水混合的乙醇溶液中,λ_{max} = 525nm,$\varepsilon = 8.5 \times 10^4$,银质量浓度在 2.0 ~ 25 μg/25 mL 范围内符合比尔定律,络合物的组成比为[Ag]:[TMK](摩尔比) = 1:2。

在 pH = 3 ~ 7 酸度下,乳化剂 OP 存在的条件下,银与 TMK 形成一种稳定的三元络合物,λ_{max} = 536 nm,$\varepsilon = 9.5 \times 10^4$,银质量浓度在 0 ~ 20 μg/25 mL 范围内符合比尔定律,络合物的组成比为[Ag]:[TMK](摩尔比) = 1:3。乳化剂 OP 起增溶、增敏和增稳作用。TMK 不溶于水,加入 OP 后,由于胶束的形成,TMK 分子中甲胺基上的氮原子可能与胶束外壳水化的聚氧乙烯链形成氢键,进入胶束与水的界面,起到增溶效果。在 OP 存在下,银与 TMK 的显色反应瞬间完成,若先加入 OP 后加入显色剂,则显色反应减缓,较长时间不能达到预定

的吸光度值。这可能是在已形成的胶束溶液中,后加入的 TMK 部分进入胶束界面,减少了与水相中银的碰撞机会,使生成的络合物的反应减慢。Pd^{2+}使银结果偏高,Hg^{2+}与 Cl^-的影响可用硫酸冒烟除去,高量铁采用氨水分离。该方法可用于矿石中银的测定。

金试剂作为高灵敏显色剂已广泛应用于金、银、铂、铑、铱、铜、汞等的光度测定。尤其是对于银的光度测定,在岩石、矿物、合金及废水、废料分析中得到普遍应用。

在 pH = 3.8 ~ 6.0 的乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液中,曲通 X - 100 存在的条件下,金试剂与银形成一种三元有色络合物,λ_{max} = 495 nm,$\varepsilon = 1.32 \times 10^5$。当显色剂用量较少时,络合物的 λ_{max} = 535 nm,此时络合物的组成比为[Ag]:[金试剂](摩尔比) = 1:2;当金试剂用量较大时,λ_{max} = 495 nm,络合物组成比为[Ag]:[TMK](摩尔比) = 1:4。在选定条件下,银质量浓度在 0 ~ 1 μg/ mL 范围内符合比尔定律。该方法可直接用于矿石中银的测定。

该方法的精密度为 3.12%,检出限为 0.07 μg/10 mL,已用于矿物中银的测定。

58.1.3 铂族金属的分光光度测定

58.1.3.1 铂的分光光度测定

A 亚锡法

在铂的比色方法中,亚锡法曾占很重要的地位。该方法的灵敏度不高,但是操作简便,颜色稳定,准确度较高,重现性良好。

在盐酸介质中,过量的氯化亚锡与铂离子反应,生成稳定的黄色络合物。铂含量高时为橙红色,最大吸收在波长 403 nm 处,ε = 8800。盐酸浓度在 1.5 ~ 2.5 mol/L 范围内,对吸光度无影响。在有过量的氯化亚锡存在时,显色很快达到完全,水溶液中的黄色产物非常稳定,发色后可立即测量,在 5 d 内吸光度没有变化。碲、硒有严重干扰,金次之。其他铂族金属有程度不同的干扰,Cr^{3+}、Ni^{2+}等有色离子也影响测定。水相中的黄色产物容易被乙酸乙酯、乙酸戊酯、异戊醇、正丁醇等有机溶剂萃取。黄色产物在有机溶剂中不如在水溶液中稳定,系被空气氧化所致。

铂的氯络合物经硫酸和高氯酸冒烟处理后,在高氨酸介质中用氯化亚锡显色,在 310 nm 处测定,灵敏度可以提高 5 倍。但是,试剂空白在此波长处吸收很大,对铂的测定不利。

取含有 0 ~ 1000 μg 铂的溶液于 50 mL 容量瓶中,加入 8 mL 浓盐酸、10 mL 20% 的氯化铵水溶液及 5 mL 20% 氯化亚锡的盐酸(1:1)溶液,混匀后用水稀释到刻度,摇匀。在分光光度计上,在波长 403 nm 处、用 1 cm 比色皿测量溶液的吸光度。

B 双十二烷基二硫代乙二酰胺法

双十二烷基二硫代乙二酰胺(简称 DDO)与 Pt^{4+}并不发生反应。在 6 ~ 8 mol/L 盐酸介质中,有氯化亚锡存在时,将铂还原成二价后,立刻与试剂反应,生成红色不溶性络合物,络合物的组成为铂: DDO(摩尔比) = 1:2,可被氯仿、四氯化碳、苯、甲苯、磷酸三丁酯等有机溶剂萃取,其中氯仿的萃取性能最好,萃取能力强,色深、清亮。采用相对密度小于 1.0 的氯仿和石油醚(1:3) 的混合溶剂萃取,也能收到同样的效果。铂络合物的最大吸收在波长 515 nm 处,试剂溶液在此波长不吸收,摩尔吸光系数为 2.79×10^4,铂的质量浓度在 0 ~ 3.0 μg/mL 范围内符合比尔定律。在有机溶剂中络合物很稳定,48 h 内颜色不变。

其他铂族金属中仅钯、铑能与 DDO 反应生成黄色络合物,这两种络合物在波长 515 nm 处吸收很小。铑与试剂的反应很慢,在含量低时不影响铂的测定。当测定 20 μg 铂时,下列

离子允许存在量(μg):Pd^{2+} 8,Rh^{3+} 80,Ru^{3+} 100,Ir^{3+} 100,Os^{6+} 100,Au^{3+} 20,Ag^{+} 200000,Cu^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Mn^{2+}、As^{3+}、Bi^{3+} 1000。硒和碲严重干扰测定,10 μg Se^{4+}或20 μg Te^{4+}已使铂的测定结果明显偏低。

在地质样品中,一般铂、钯是共生的。在加入氯化亚锡之前先使钯与DDO反应,生成的黄色络合物萃取至有机溶剂中,取出有机相,用萃取光度法测定钯。留下的水相,加入氯化亚锡和DDO溶液,使铂显色。这样既可以消除了钯对铂的影响,又可以在同一个样品中同时测定钯和铂,这个方法在国内广为应用。

C 吩噻嗪类法

吸取含有10~170 μg Pt^{4+}的溶液置于25 mL容量瓶中,加入5 mL磷酸、1 mL 0.1 mol/L硫酸铜溶液和4 mL 0.5%的10-[3-(4-甲基-1-哌嗪基)丙基]吩噻嗪·苹果酸盐溶液,用二次蒸馏水稀释到刻度,混匀,1 min后在波长512 nm处测量吸光度。

58.1.3.2 钯的分光光度测定

A 双十二烷基二硫代乙二酰胺法

在6~10 mol/L盐酸中,DDO与钯生成黄色络合物,不溶于水,能被氯仿或相对密度小于1的氯仿的混合溶剂(如正辛烷与氯仿、石油醚与氯仿)萃取,络合物的最大吸收波长为450 nm,试剂本身呈很淡的黄色,在此波长吸收很小。试剂与钯的反应较慢,通常需要20 min以上,在30~40℃放置1.5 h,测定结果的重现性更好。DDO与钯的络合物在有机溶剂中可稳定8 h以上。该方法的灵敏度较好,摩尔吸光系数为1.9×10^{4},钯质量浓度在0.46~4.6 μg/mL的范围内符合比尔定律;选择性好,仅金有干扰,100 μg以内的影响可忽略。当测定120 μg钯时,下列离子允许存在量(mg):Pt^{4+} 18.6,Ir^{4+} 1.3,Rh^{3+} 14.3,Ru^{3+} 14.7,Os^{6+} 0.2,Co^{2+}、Ni^{2+} 1.0,Cr^{3+} 6.0,Fe^{3+} 1.1,Au^{3+} 0.6,NO_3^-、SO_4^{2-} 5.0。

取小于25 μg钯(氯络合物)的溶液置于25 mL比色管中,用8 mol/L盐酸稀释到15 mL,沿管壁加入0.2% DDO的丙酮溶液1 mL,迅速摇匀,浸入30~40℃水中保温1.5 h。冷却后,加入5 mL氯仿-石油醚混合溶剂(1:3),萃取1 min,用1 cm比色皿,于445 nm处测量吸光度。

B 硫代米蚩酮法

硫代米蚩酮是测定钯最灵敏的试剂之一,钯络合物的摩尔吸光系数高达1.35×10^{5}。TMK与钯的氯络合物在pH=3~5的乙酸-乙酸钠缓冲液中进行反应,生成红色络合物。该络合物在水中的溶解度小,加入保护胶后可在水相中比色。钯的络合物易被酮、酯、醇类萃取,其中,以甲基异丁基甲酮萃取较好。钯络合物在该溶剂中呈红色,最大吸收在波长510 nm处;试剂在甲基异丁基甲酮中为黄绿色,在波长510 nm处试剂的吸收最小,这对提高测定的灵敏度是有利的。当用5 mL甲基异丁基甲酮萃取时,钯合适的测定范围是0.05~0.8 μg/mL;如用2 mL溶剂萃取,在微量比色皿中测量,可测定低至0.1 μg的钯;颜色可稳定2 h,以后慢慢减褪。金、铂、银干扰钯的测定;铜也有干扰,但没有前3种元素严重;铁产生氢氧化物沉淀,可被EDTA消除;钴、镍、铅不与试剂反应。

C 吡啶环偶氮染料法

早期用于测定钯的吡啶环偶氮化合物有1-(2-偶氮吡啶)-2-萘酚(PAN)和1-(2-偶氮吡啶)-2-间苯二酚(PAR)。PAN与钯形成绿色螯合物,可被氯仿萃取,其他铂族金属、金、银和汞不影响钯的测定。PAR与钯反应可以在强酸性溶液(0.35~5 mol/L

H_2SO_4)中进行,能被有机溶剂萃取。摩尔吸光分数 ε 分别为:1.6×10^4 和 1.8×10^4。近年来发现,4[(5-氯-2-吡啶)-偶氮]-1,3-二氨基苯(简称 5-Cl-PADAB)和5[(3,5-二氯-2-吡啶)-偶氮]-2,4-二氨基甲苯(简称5-Cl-PADAT)能测定钯。这类试剂的苯环中引入氨基后,灵敏度大大提高,选择性也好。

分析方法为:取小于 10 μg 钯的溶液于 25 mL 容量瓶中,以酚酞为指示剂,用氨水和硫酸调整溶液的酸度,酚酞的红色消失后再过量 4 滴硫酸(1:1),加入 5% EDTA 溶液 2 mL、0.04% 5-Cl-PADAB 乙醇溶液 0.25 mL,摇匀,在沸水浴上加热 5 min,取下冷却;加入5 mL 硫酸(1:1),冷却至室温,用水稀释到刻度,摇匀。在波长 570 nm 处,用 2 cm 比色皿测定吸光度,试剂空白作参比。

有文献报道,钯与 5-Cl-PADAB 的络合物能被正戊醇萃取,作为萃取光度法测定钯的方法。

分析方法为:取小于 13 μg 钯的溶液,在有氯化钠存在下,低温蒸干,用水转入 25 mL 分液漏斗中,加入 0.3 mL 0.04% 5-Cl-PADAB 的乙醇溶液,放置 5~8 min,加入 3.0 mL 1:1 盐酸,加水至体积为 20 mL,加入 5 mL 正戊醇,振摇 1 min。弃去水相,用萃取光度法测定有机相中络合物的吸光度。络合物的最大吸收在波长 594 nm 处,摩尔吸光系数为 5.5×10^4,试剂本身在此波长吸收很弱,钯在 13 μg 内符合比尔定律。钯络合物在正戊醇中十分稳定,放置 24 h,吸光度基本不变。钯与试剂组成的络合物比例,在正戊醇中是 1:1。由于 EDTA 的加入以及用正戊醇萃取,方法的选择性优于水相中测定。加入 2 mL 8% EDTA 溶液后,使 Cu^{2+}、Fe^{3+} 等离子的干扰限量大为提高,可允许 3000 倍钯量的 Cu^{2+}、7500 倍的 Fe^{3+} 存在,并掩蔽了钴,允许 1500 倍的 Co^{2+} 存在,100 倍的 Ag^{+}、529 倍的 Au^{3+}、13 倍的 Os^{8+}、150 倍的 Rh^{3+}、140 倍的 Pt^{4+}、300 倍的 Ir^{4+} 不干扰钯的测定,还允许大量的 Pb^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Al^{3+} 存在。

D 肟类试剂法

用于测定钯的肟类试剂很多,有苯基偶氮苯甲醛肟、α-吡啶基-α-噻嗯基-β-酮肟、苯基-α-吡啶酮肟、4-甲基-环己二酮二肟、1,2-环己二酮二肟、4-庚酮肟和 α-糠偶酰二肟。其中,α-糠偶酰二肟的性能最好,应用最广,选择性和灵敏度均好,可用于萃取—光度法测定微量钯。

钯与 α-糠偶酰二肟反应形成黄色的可溶性络合物,易被氯仿、苯萃取。在水中的最大吸收峰在波长 420 nm 处,纯试剂在此波长不吸收。在氯仿中的最大吸收峰在波长 380 nm 处,络合物的摩尔吸光系数为 2.2×10^4。络合反应立即达到完全,并可在水相中稳定 2 h,在氯仿层中可稳定 24 h,反应可以在很宽的酸度范围(0.1~1.4 mol/L 盐酸)内进行,酸度低时显色快,酸度大时显色慢,要放置数分钟后,再进行萃取。当酸度大于 1.4 mol/L 时,吸光度明显降低。α-糠偶酰二肟测定钯具有很高的选择性,除 Pt^{2+} 外,包括 Pt^{4+} 在内的其他金属离子不与试剂反应。采用萃取光度法测定 74 μg 钯时,允许下列贵金属离子存在(mg):Pt^{4+} 7.31、Rh^{3+} 3.94、Ir^{4+} 2.85、Au^{3+} 13.30、Ru^{3+} 5.45。阴离子中唯有 CN^- 干扰,允许毫克量的 F^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、ClO_4^- 存在。

钯的氯络合物溶液于分液漏斗中,加入盐酸至最后酸度为 0.5 mol/L,稀释至 15 mL,加入 1% α-糠偶酰二肟的氢氧化钠(0.5 mol/L)溶液(新配)0.5 mL,摇匀,放置 10 min,先以 5 mL、后以 4 mL 氯仿萃取 2 次,萃取液放入 10 mL 干比色管中,以无水乙醇稀释至 10 mL,

摇匀，于6 h内测量吸光度，采用波长为380 nm。当钯量在5～40 μg时，用1 cm比色皿；钯量少于5 μg时，用4 cm厚的比色皿。

58.1.3.3　铱的分光光度测定

A　溴化亚锡法

在贵金属的光度法中，铱的测定方法最少，这与铱的化合物在溶液中不活泼性有关。即使能与铱发生颜色反应形成络合物的有机试剂，通常也要在加热和放置下才能使显色反应完全。

铱的光度法可以分为下列三种类型：

（1）与无机配位体形成带色络合物的方法，其中包括有氯络合物、硫酸盐和磷酸盐的络合物以及与卤化亚锡形成的络合物等方法。

（2）与有机配位体形成络合物的方法。如对亚硝基二甲基苯胺法、对－二甲胺基苯叉绕丹宁法、6－（2－噻唑基偶氮）－2－二乙基氨基苯酚法等。

（3）基于有机试剂被Ir^{4+}氧化后，生成带色的氧化态的有机化合物，包括无色结晶紫、邻－联二茴香胺等方法。

在第一类铱的光度法中以溴化亚锡法最为重要。该方法的灵敏度很高，应用得最广。原子吸收分光光度法测定铱的灵敏度低，对于低品位的样品来说，溴化亚锡仍有实用价值。

在氢溴酸介质中，铱与溴化亚锡（或溶于氢溴酸中的氯化亚锡）反应，生成很淡的黄色络合物，在波长402 nm处有一个很狭的吸收峰，摩尔吸光系数达5×10^4，试剂空白在此波长略有吸收。氯铱酸溶液与溶于氢溴酸中的氯化亚锡在室温时几乎不反应，如果将溶液进行加热，很快就显色，加热的时间和冷却的速度都会影响到颜色的深浅。因此，要将比色管中试液的体积和氢溴酸的体积保持一定，先在沸水浴上加热到近沸，然后加入溴化亚锡，再准确加热2 min，迅速取出，在流水中冷却，加热时间过长或缓慢地冷却都会使吸光度下降。显色后的溶液贮在暗处，颜色可稳定6 h。铱的质量浓度在0.1～4.0 μg/mL范围内符合比尔定律。黄色的铱络合物可被异戊醇萃取，但不稳定。铱与溴化亚锡的络合物对光线的敏感性较铑络合物更为严重，在光线的照射下，铱络合物的黄色会较快地减褪，随后存放到暗处只能保持不再减褪，再也恢复不到原来的颜色强度。铑、钯、铂干扰测定，它们与亚锡反应后生成的络合物在波长402 nm处也有吸收，溶液的颜色由黄色变为棕色，其中铑的干扰最为严重，因此铱测定前必须将其他铂族金属分离除去。金属离子存在下列质量浓度（μg/mL）时，不致产生1%的误差：Co^{2+} 10、Cr^{3+} 13、Cu^{2+} 40、Fe^{2+} 16、Ni^{2+} 20、Sb^{3+} 80和Ti^{4+} 6。Au^{3+}被还原成金属，有干扰。

分析方法为：取含铱1.2～50.0 μg的试液（小于0.5 mol/L盐酸）转入20 mL比色管中，用水稀释到5 mL，补加5 mL重蒸馏的氢溴酸（40%），放在沸水浴中，加热10 min后，补加5 mL 25% 氯化亚锡的氢溴酸溶液（40%），再准确加热2 min，取出在流水中冷却，溶液转入25 mL容量瓶中，用水稀释到刻度。在2 cm比色皿中，于波长402 nm处测量。采用这种方法，只有严格掌握操作条件，才能获得重现性好的结果。

B　4,4,4－三氟代噻嗯基－1,3－丁二烯法

用4,4,4－三氟代噻嗯基－1,3－丁二烯测定铱时，显色时不需加热，且允许一定量铂族金属存在。在弱碱性介质中，该试剂与Ir^{4+}在室温时立即反应，溶液呈现亮黄色，能被苯萃取，萃取液稳定24 h。测定70～350 μg铱时，1000 μg Pt^{4+}或Pd^{2+}，1500 μg Rh^{3+}及

500 μgCo^{2+}、Ni^{2+},1500 μgHg^{2+},2000 μgVO_3^-、MoO_4^{2-} 没有干扰；铁和铜影响测定。

分析方法为:取含有 70～350 μg 铱的试液,用 0.01 mol/L 硫酸和 0.01 mol/L NaOH 调节溶液的 pH 值为 8.5,以水稀释到 15 mL,转移到分液漏斗中,加入 10 mL 0.015 mol/L 4,4,4－三氟代噻嗯基－1,3－丁二烯的苯溶液,摇 20 min，分层后,有机相在波长 440 nm 处测量吸光度。

C N,N^+－双(2－萘基)－对苯二胺法

N,N^+－双(2－萘基)－对苯二胺测定铱,选择性较好,显色时不需加热。在 pH 值为 2.0～5.0 的介质中,Ir^{4+} 与试剂立即反应,生成的红色物质可被氯仿或苯萃取,100 倍的 Rh^{3+}、Pt^{4+}、Os^{4+}、Ru^{3+}、Pd^{2+} 和 Zn^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+} 等金属离子不干扰测定,Au^{3+} 有严重干扰。在这类方法中,大量的铂族金属不干扰铱的测定是少见的。

D 无色基结晶紫法

四价铱具有较高的氧化电位,可以氧化无色基结晶紫、邻－联二茴香胺、还原荧光素等试剂。这些试剂的氧化产物具有很深的颜色,可以用光度法间接测定铱。在铂族金属中铱的这种性质是独特的,因此其他铂族金属不干扰铱的测定或干扰较小。Au^{3+} 有严重干扰,它的氧化电位和 Ir^{4+} 接近,也能氧化这些有机化合物。在显色剂加入以前,必须用氧化剂把待测溶液中的铱全部氧化成四价,过剩的氧化剂又需除净。在这类方法中,用得较多的是无色基结晶紫法。无色基结晶紫法的灵敏度接近于溴化亚锡法,摩尔吸光系数达 4.8×10^4,最佳的测定范围是 0.5～4.0 μg/mL。但因为铱的质量浓度与吸光度之间的线性关系不十分好(在铱的质量浓度低时更为显著),所以,测定铱的最低限量不能小于 2 μg。无色基结晶紫被 Ir^{4+} 氧化后,生成结晶紫染料,最大吸收峰在波长 590 nm 处,颜色可稳定 12 h 以上,重现性也较好。在此方法中采用磷酸、高氯酸和硝酸加热可将铱氧化成四价。当铱量高时,加热过程中溶液最初生成紫色,以后逐渐变成灰黄色,继续加热,直到高氯酸全部除去。冷却后,用水稀释,煮沸,然后稀释到一定体积,取一部分溶液与无色基结晶紫显色。

分析方法为:取含铱的试液于锥形瓶中,加入 10 mL 高氯酸、10 mL 浓硝酸和足够量的磷酸,加热,直到高氯酸完全挥发,冷却后,溶液用水稀释,煮沸 30 min,逐去溶液中的氯气(高氯酸的分解产物),用水稀释到一定体积,此时溶液中的磷酸浓度约为 1 mol/L。从中取出一部分试液置于 25 mL 容量瓶中,加入 1 mL 0.1% 无色基结晶紫的磷酸(1 mol/L)溶液、10 mL pH 值为 3.9 的乙酸盐缓冲溶液,然后用水稀释到刻度,试剂空白为参比,在波长 590 nm 处测量吸光度。

58.1.3.4 铑的分光光度测定

A 亚锡法

铑的光度法较少,选择性和重现性好而又灵敏的方法更少。铑的化合物在溶液中与试剂的反应能力较差,显色时常常需要加热和放置一定时间以加速反应和达到显色完全。在铑的光度法中,与铑伴生的其他铂族金属或多或少干扰铑的测定,在测定前需要分离,因此不如采用原子吸收分光光度法测定简便。对于含量极低的地质样品中铑的测定,由于光度法不够灵敏,一般采用动力学法。在铑的光度法中,用得较多的是氯化亚锡法。

分析方法为:取含铑 400～2000 μg 的试液置于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 1 mol/L 氯化亚锡(在 2.4 mol/L 盐酸中)溶液,用水稀释到 30 mL,加热 10 min,尽快达到沸腾,冷却后,再加入 10 mL 1 mol/L 的氯化亚锡溶液,用水稀释至刻度。在 1 cm 比色皿中,在波长 474 nm

处测量吸光度。

除铱外,其他铂族金属均有干扰。银、金、汞、硒、碲和钨必须除去,在测定100 μg/mL铑时,下列质量浓度的离子(μg/mL)没有干扰:Pt^{4+}、Ru^{3+}(1),Pd^{2+}(2),Os^{4+}(8),Ir^{4+}(450),Au^{3+}、Cr^{6+}(5),Fe^{3+}、Co^{2+}、Cu^{2+}(50),Ni^{2+}(2500),I^-(75),Br^-(15000)、NO_3^-(200)、SO_4^{2-}(10000)。

B 二硫代乙二酰胺的衍生物法

用于测定铑的含硫或含硫兼含氮的有机试剂较多,其中用的较多的是双十二烷基二硫代乙二酰胺(简称DDO)和双-二甲胺基丙基-二硫代乙二酰胺。

分析方法为:取含铑2~15 μg的试液(6 mol/L盐酸)置于25 mL比色管中,以6 mol/L盐酸稀释到15 mL,加入1 mL 0.2% DDO的丙酮溶液,摇匀,加入2 mol/L氯化亚锡(6 mol/L盐酸)溶液,摇匀,在沸水浴上加热9 min,用4 mL正辛烷-氯仿(3:1)萃取,在波长410 nm处测量。

C 其他方法

试料用硫化镍试金富集、灰吹、王水溶解。磷酸三丁酯萃取分离铂、钯、铱。在pH=2~3乙酸-硝酸介质中,Rh^{3+}催化高碘酸钾氧化甲基红退色,于分光光度计波长523 nm处,测量吸光度以测定铑量。

58.1.3.5 锇的分光光度测定

锇的分光光度测定方法有:

(1) 试料用碱熔解,蒸馏分离出OsO_4被硼氢化钠还原为四价锇。于0.0008 mol/L硫酸介质中,Os^{4+}催化高碘酸钾氧化丽春红G褪色,于分光光度计波长500 nm处,测量吸光度,以测定锇量。

(2) 试料用碱熔解,蒸馏分离出OsO_4被硼氢化钠还原为四价锇。于0.01 mol/L氢氧化钠介质中,Os^{4+}催化高碘酸钾氧化偶氮氯膦-mA褪色,于分光光度计波长580 nm处,测量吸光度以测定锇量。

58.1.3.6 钌的分光光度测定

日常分析的样品中,绝大部分是含钌量很低、组分复杂的样品。一般需要用蒸馏法或萃取法把钌从样品中分离出来后再进行测定。因此,对于钌的光度法来说,方法的灵敏度和重现性,要比选择性更为重要。

钌的分光光度测定方法有:

(1) 试料用碱熔解,蒸馏分离出RuO_4被盐酸羟胺还原为Ru^{2+}。在pH=5.5乙酸-乙酸钠缓冲介质中,Ru^{2+}与5-dicl-DMPAP形成1:3绿蓝色络合物,于分光光度计波长623 nm处,测量吸光度以测定钌量。

(2) 试料用碱熔解,蒸馏分离出RuO_4被硼氢化钠还原为Ru^{3+}。在0.12 mol/L磷酸介质中,Ru^{3+}催化高碘酸钾氧化二安替比林邻氨基甲烷显色,于分光光度计波长505 nm处,测量吸光度以测定钌量。

58.2 滴定法

滴定法通常用于测定常量组分,准确度较高,在一般情况下,测定误差不高于0.2%,且操作简便、快速,所用仪器简单、价格便宜。因此,滴定分析法是化学分析中很重要的一类方

法,具有较高的实用价值。控制好各项条件,滴定法可有效地应用于微量金、银的测定。

58.2.1 滴定法测定金

滴定法测定金是国内目前普遍采用的方法之一。该方法操作简单快速、准确度较高、选择性较好、测定范围广、条件允许范围较宽、稳定性较高、易于被化验人员掌握。尤其是采用活性炭吸附柱分离富集金,并与带布氏漏斗的抽滤装置相结合,使过滤残渣和分离富集一步完成,适用于地质生产中大批量样品的分析。该方法适用于地质物料、冶金产品、废水等样品中 1 g/t 以上金的测定。若采用低浓度的滴定剂和加大称样量,可以测定 0.1 ~ 1 g/t 的金。

滴定法通常以氧化 - 还原反应为基础,试料在经过分解富集处理后,金通常呈三价状态存在。在不同的条件下,三价金可以被还原为一价和零价,因此以氧化 - 还原反应为基础的滴定法分为两大类型:

(1) 基于 $Au^{3+} + 3e \longrightarrow Au$ 的反应。这类方法的典型代表是用氢醌作滴定剂,用 3,3' - 二甲基联苯胺或联苯胺以及用其衍生物作为指示剂直接滴定金。

(2) 基于 $Au^{3+} + 2e \longrightarrow Au^{+}$ 的反应。这类方法的滴定剂有 KI、Sn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、抗坏血酸、Cr(Ⅲ)、Hg(I)和 Mn(Ⅱ)化合物,其中,最有代表性的是碘量法。

58.2.1.1 碘量法

滴定法测定 Au^{3+},反应方程式为:

$$AuCl_4^- + 3KI = AuI + I_2 + 3KCl + Cl^-$$

析出的碘,可用硫代硫酸盐溶液或亚砷酸盐溶液滴定。不论在乙酸介质或硫酸介质中,酸度应加以控制,使 pH 值大于 5,酸度过高,分析结果会偏低。在滴定条件中,溶液的体积、指示剂(淀粉)的用量影响不大。

EDTA 是多种金属离子的有效掩蔽剂,可以掩蔽影响碘量法测定的铜、铁等干扰离子,与这些干扰离子能形成稳定常数很高的络合物,显著降低了 Cu^{2+}/Cu^{+}、Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的氧化电位,致使铜、铁的高价离子不能氧化碘化钾,从而消除其干扰。按测定条件,在测定溶液中每 1 mg 的铜加入 1 mL EDTA 溶液(0.02 mol/L)掩蔽则可消除干扰。如果滴定体积控制在100 mL 左右,则高至 3 mg 铜亦不影响终点观察。但应当指出,EDTA 本身是弱还原剂,能将 Au^{3+} 还原成低价状态,因此在加入 EDTA 后,应立即加入碘化钾。在滴定 10 mg 金,有3 mg 的铜存在时,金的回收率仍在 99.63%;当测定 5 mg 金时,存在 5 mg 铁,金的回收率仍在 100%。其他离子 Pb^{2+}(3 mg),Bi^{3+}(1 mg),Zn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Hg^{2+}、Te^{4+}(0.5 mg)均不干扰测定。银由于在分析过程中先生成氯化银沉淀,后来部分又转变为碘化银沉淀,延缓了终点到达,使分析结果偏高,金、银各加 100 μg 时,金回收量偏高至 119 μg,故银应先分离除去。

铁和铅的干扰可加入氟化氢铵去除,0.3 g 氟化氢铵可足够掩蔽 50 mg 的铁和沉淀 50 mg 的铅,此时铅不会与碘离子生成黄色沉淀而与氟离子生成白色沉淀。

铂、钯经王水处理后呈离子状态与金共存,当用盐酸赶去硝酸后,铂呈 $PtCl_6^{2-}$,钯为 $PdCl_4^{2-}$。按 $PtCl_6^{2-}/PtCl_4^{2-}$ 的标准电势 +0.758 V,高于 I_2/I^- 的电势 +0.536 V,但铂 - 碘络合物较为稳定,故碘化钾的加入,会首先引起络合物的改变,生成 PtI_6^{2-},PtI_6^{2-}/PtI_4^{2-} 的标准电位则为 +0.393 V,因此 I^- 不可能对铂起还原作用。钯的情况类似,遗憾的是铂、钯的碘

络合物均有很深的颜色，前者为红色，后者为棕色，这些有色络合物能被硫代硫酸钠分解使溶液褪色。因此，当铂、钯存在时，用碘量法测定金会得出偏高的分析结果。当加入5 mL硫氰酸钾溶液(250 g/L)后，可消除500 μg铂、100 μg钯的干扰；因为铂、钯－硫氰酸络合物的稳定常数较高，故滴定应在平衡受扰动的瞬间内完成。在滴定开始时，先加入1 mL硫氰化钾溶液，滴定至碘的深棕色褪去，接着再加入4 mL硫氰酸钾溶液和淀粉溶液，滴定总体积控制在100 mL左右，终点清晰。

A　硫代硫酸钠滴定法

矿样中的金经王水溶解后，与过剩的盐酸形成氯金酸。在10% ~40%的王水介质中，氯金酸易被活性炭吸附，与大量共存离子分离。活性炭经灰化、王水溶解，使金转变成三价。在氯化钠保护下，水浴蒸干，加盐酸驱除硝酸，在pH=3.5 ~4.0的乙酸溶液中，金被碘化钾还原成碘化亚金，并析出碘，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定。其化学反应式为：

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

根据消耗硫代硫酸钠的量计算金的含量。

B　亚砷酸钠滴定法

$HAuCl_4$和碘化钾相互作用时析出碘，用亚砷酸盐在碱性介质中能定量将其还原。其化学反应式为：

$$2I_2 + As_2O_3^- + 4OH^- = As_2O_5^- + 4I^- + 2H_2O$$

反应进行很快，用淀粉溶液指示终点。该方法适用于20 ~400 mg金的测定。银、铁、铜、镍不干扰滴定。铂族金属碘化物颜色很深，影响终点的判断，故应采用活性炭吸附分离除去。

58.2.1.2　氢醌滴定法

氢醌滴定法早在1937年就被认为是测定微量金的优良方法。氢醌/对苯二酚的氧化还原电位为0.699 V，测定金时试剂有很高的灵敏度和选择性。

在微酸性溶液中，氢醌定量地还原三价金为零价。其化学反应式为：

$$2HAuCl_4 + 3C_6H_6O_2 = 2Au + 3C_6H_4O_2 + 8HCl$$

反应的酸度范围较宽，pH值为0 ~3.8，最适宜的酸度为pH值2 ~2.5，可用磷酸－磷酸二氢钾或磷酸氢二钠缓冲溶液来控制。选择磷酸盐作缓冲溶液还可以掩蔽Fe^{3+}。

氢醌滴定法测定金时，大都使用联苯胺及其衍生物作为指示剂。当测定0.02 ~2 mg金时，可用联苯胺(氧化态为黄色，还原态为浅蓝色或无色)、3,3'－二甲基联苯胺(氧化态为红色，还原态为无色)、3－甲基联苯胺(氧化态为绿色，还原态为浅紫色)、3,3'－二乙基联苯胺(氧化态为黄绿色，还原态为浅紫色)。指示剂配成质量浓度为10 g/L的冰乙酸溶液，在中性或弱酸性介质中表现极为敏锐，有一滴指示剂溶液存在即可指示终点。

氢醌滴定法适用于1 g/t以上的岩石矿物、氧化溶液、镀金电解液、重砂铂、有色冶金原料、重砂金、药物和尿液中金的测定。

58.2.2　滴定法测定银

银的滴定法是采用较为广泛的方法之一。基于银与某种试剂在一定条件下生成难溶化合物的沉淀反应，其中碘化物和硫氰酸盐用得最为普遍，这就是碘量法和硫氰酸盐滴定法。

其他还有络合滴定法、亚铁滴定法、电位滴定法、催化滴定法等。

58.2.2.1 碘量法

碘量法测定银被广泛用于各种含银的地质试料中。在弱酸性介质中,用碘化钾溶液直接滴定溶液中的银而形成 AgI 沉淀;当溶液中有碘存在时,过量的碘离子和碘形成三碘离子 I_3^-,I_3^- 与淀粉形成蓝色而指示终点。

碘在中性溶液中水解生成碘化物和碘酸根,其化学反应式为:

$$3I_2 + 3H_2O = 5I^- + IO_3^- + 6H^+$$

在酸性溶液中,水解反应很弱,碘酸根与碘化物反应而形成碘。银离子的存在和提高溶液的温度均能加速碘的水解。因此,加入碘后应立即滴定,同时控制温度在 25℃ 以下。滴定溶液的酸度以 1% ~5% 硫酸为宜,酸度过高时,终点易褪色。

该方法选择性较好,试料中大量的铜(100 mg)、铅(90 mg)、锌(500 mg)、镍(60 mg)、钴(100 mg)、铁(300 mg)、锰(40 mg)不干扰测定。汞、金、铂、钯严重干扰,必须加以除去。汞在溶矿前在试料中加入炭粉于 600℃ 灼烧可以除去。用硝酸分解矿样时金不被分解;当用王水溶矿时,金同银一起转入溶液,干扰测定。在硫酸亚铁存在下,可以通过冒硫酸烟,使金还原,此时铂也被还原为单体。钯的存在影响终点观察,常使分析结果偏高;在硫氰酸铵存在下,用甲基异丁基酮从盐酸溶液中萃取钯而与之分离。

水及各种试剂中都可能有微量的 Cl^-,在实验室的空气中也可能有少量盐酸蒸气,这都应加注意。为了获得可靠的分析结果,应当检查试剂。试液一经处理好就应尽快滴定。

对于简单试样,可不经分离富集以碘化钾直接滴定;对于复杂样品,应经分离富集后测定。在碘量法中,常用的分离富集方法有铅试金法、氯化银沉淀法、碘化银沉淀法等。

58.2.2.2 硫氰酸盐滴定法

在弱的硝酸介质中,硫氰酸钾或硫氰酸铵与银离子反应,形成微溶的硫氰酸银沉淀,其化学反应式为:

$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN\downarrow$$

用硝酸铁或铁铵钒作为指示剂,终点时过量的硫氰酸钾同三价铁离子形成红色络合物 $[Fe(SCN)_6]^{3-}$。由于 Ag^+ 与 SCN^- 结合能力远比 Fe^{3+} 与 SCN^- 强,所以只有当 Ag^+ 与 SCN^- 反应完后,Fe^{3+} 才能与 SCN^- 作用,使溶液呈现浅红色。

Ni^{2+}、Co^{2+}、Pb^{2+}(>300 mg),Cu^{2+}(>10 mg),Hg^{2+}(>10 μg),Au^{3+} 以及氯化物、硫化物干扰硫氰酸盐滴定银。此外,氧化氮和亚硝酸根离子可氧化硫氰酸根离子,也干扰测定,所以必须预先除去。钯与 SCN^- 生成棕黄色胶状沉淀,也消耗 SCN^-。以硫氰酸盐作为银滴定剂专属性较差,因此在滴定前一般先将银与其他干扰元素分离。常用的分离方法有火试金法、氯化银沉淀法、巯基棉分离法、硫化银沉淀法、泡沫塑料分离法等。

58.2.3 滴定法测定铂族金属

滴定法测定铂族金属多属沉淀反应、氧化还原反应和络合反应,滴定的等当点可用指示剂或电化学方法(电位法、电流法)来确定,也有用有机溶剂萃取滴定。这些方法在文献里有报道,但由于铂族元素的性质十分相近而这些方法的专属性和选择性都较差,所以很难用来进行分析含有多种贵金属和贱金属的溶液,应用在矿物原料的分析上就更少见了。

58.3　原子吸收光谱法及其应用

原子吸收光谱法(AAS)是最常用的微量和痕量元素的分析技术之一,几乎涉及各种对象领域。其中,火焰原子吸收光谱(FAAS)具有操作简单,分析速度快,测定高质量浓度元素时干扰小、信号稳定和技术成熟等优点;而石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)法取样量少,化学预处理简单,具有更高的灵敏度和更低的检出限等优点。由于 AAS 法在准确度和精确度方面远比原子发射光谱法高,在贵金属矿物原料和环境试样分析中得到广泛应用。

对 Au 和 Ag 的分析,AAS 是相当成功的;对 Pt 和 Pd 的分析也有不少报道,但对其他几种铂族元素的测定研究相对较少。表 58-1 列出了 FAAS 法测定贵金属元素的灵敏度和适用范围等。应当指出,在贵金属元素的 FAAS 测定中同样存在干扰问题。干扰主要来自背景吸收、共存元素与分析元素谱线的重叠和基体对单色器通带内非待测元素特征辐射的吸收等。FAAS 中背景吸收干扰较少,扣除背景的方式有氖灯连续光源背景校正、塞曼效应背景校正和空心阴极灯强脉冲自吸背景校正等方法。对 GFAAS 来说,背景吸收的大小,很大程度上取决于石墨炉的设计、温度程序、气流和其他操作参数。除了氖灯法和交流塞曼效应等校正仪器背景方式外,如果待测元素和基体挥发性质非常相似,加入基体改进剂使分析元素变得较为稳定或是使伴生物变得较易挥发乃是减小背景吸收的一种有效手段。

表 58-1　贵金属元素 AAS 的灵敏度及适用范围

元素	测量波长/nm	火焰法/mg·L^{-1}				石墨炉法/ng		
		火焰类型	检出限	特征浓度	线性范围	检出限	特征质量	线性范围
Ag	320.1	A-Ac	0.002	0.06	0.2~4	0.001	0.002	0.1~2
Au	242.8	A-Ac	0.01	0.2	0.4~20	0.01	0.02	
Ir	264.0	A-Ac	0.6	12	50~1000	1.0	0.5	
Os	290.0	N-Ac	0.08	1.0	2~200	2.0	1.0	
Pd	247.6	A-Ac	0.02	0.2	0.5~15	0.02	0.02	
Pt	265.9	A-Ac	0.05	2.5	5~75	0.03	0.03	10~100
Rh	343.5	A-Ac	0.004	0.5	1~50	0.05	0.05	
Ru	349.9	A-Ac	0.07	0.5	1~50	0.15	0.1	4~40

注:A-Ac 表示空气-乙炔火焰;N-Ac 表示 N_2O-乙炔火焰。

贵金属元素预先富集分离的 AAS 测定中,利用了各种富集分离技术,如活性炭、泡沫塑料和巯基棉吸附分离、离子交换树脂分离、有机试剂共沉淀和萃取分离等。此外,还有融合了上述手段的流动注射进样技术(FIA)与 AAS 的联用技术。

58.4　原子发射光谱法及其应用

随着 AAS、ICP-AES 和 ICP-MS 等仪器方法的发展和普及应用,原子发射光谱(AES)法在贵金属地质、矿物和环境试样分析中的地位呈下降趋势。但是,在中国的地质勘探分析中,至今仍是一个重要分析手段。

为了解决标准样品与分析样品性质的差异所引起的分析误差,AES 法测定的重点在于标准样品的制备和克服干扰方面。例如:用活性炭吸附—原子发射光谱法测定标准物质中金时,测定的结果往往比推荐值高,对样品测定结果也比 AAS 的高,原因之一就是标准样品

配制方面的问题。为此,有人对微量金的原子发射光谱标准样品配制方法进行了改进:用溶解$w(Au) \leqslant 2.0 \times 10^{-9}$ 的"空矿"样品的上清液作"空矿"溶液,加入不同浓度的金标准溶液,活性炭吸附后于700℃灰化,制得的灰分用玛瑙研钵研磨均匀配制了一套标准,使得标准样品与分析样品性质得到匹配,于是测定结果与推荐值接近。利用泡沫塑料富集金,并通过控制灰分及缩短曝光时间等,能够使金测定结果的波动在一定程度上得到控制。此外,采用水平电极吹样法代替垂直电极摄谱能够提高金单次摄谱的精密度。

在电弧粉末法光谱分析中,痕量易挥发元素的测定常利用电极中的热化学反应来增强分馏效应以达到与基体元素的分离,这不仅克服了基体的影响,又使蒸发集中在曝光时段,提高了分析灵敏度。因此,缓冲剂和载体的应用是电弧蒸馏法的基础。常用的缓冲剂有碱金属化合物(K、Na、Li、Cs 的盐类)、碱土金属化合物(Ca、Sr、Ba 的盐类)、石英、氧化铅、炭粉(或石墨粉)等,它们能稳定电弧温度,改变蒸发速度和改变元素进入分析间隙的顺序。常用的载体一般为有低电离电位的元素化合物,如氧化镓、氧化铟、氯化钠、卤素化合物和硫粉等,它们能促进一些元素的蒸发而抑制另一些元素的蒸发。此外,采用内标法可消除光源波动引起的影响,提高光谱定量分析的准确度。

对于地质试样中痕量贵金属元素的分析,常常采用原子发射光谱法。通常用活性炭、泡沫塑料或离子交换树脂进行预富集分离。有关这方面的研究和应用比较广泛,表 58-2 列出了这些工作的概要。

表 58-2 泡沫塑料或负载泡沫塑料富集—原子发射光谱法

分析对象	方法概要	仪器及条件	灵敏度、检出限或测定下限、*RSD*、回收率
化探样品中痕量金	样品经熔烧,王水溶解,泡沫塑料动态吸附,灰化后测定	31W Ⅰ光栅摄谱仪	测定范围 $0.03 \times 10^{-9} \sim 5000 \times 10^{-9}$
矿样中痕量金、铂	三正辛胺负载量为43%的泡沫塑料吸附,低温炭化,500℃灰化	WPG-100 型平面光栅摄谱仪	测定范围 Au: $0.03 \times 10^{-9} \sim 5000 \times 10^{-9}$ Pt: $0.2 \times 10^{-9} \sim 5000 \times 10^{-9}$
地质样品中金、铂、钯	三正辛胺负载泡沫塑料吸附,400℃炭化,500℃灰化,灰分与缓冲剂(硫酸钡与炭粉等量混合)混合测定	WPG-100 型平面光栅摄谱仪	测定范围 Au: 0.1 ~ 5000 ng/g Pt: 0.2 ~ 5000 ng/g Pd:0.1 ~ 1000 ng/g *RSD* 为 20%
化探样品中痕量金、铂、钯	负载三正辛胺泡沫塑料振荡富集	WSP-1 型二米光栅摄谱仪	*RSD* 为 5.8% ~ 19.7% 检出限(ng/g):Au0.5,Pt1.0,Pd1.5

对各种分离富集手段得到的富集物,基本上采用灰化或洗脱的方式制成粉末或溶液,再引入电极激发摄谱,均能获得很好的检出限和灵敏度。例如:用负载二苯基硫脲的混合炭粉富集痕量的Pt^{2+}、Pd^{2+}、Rh^{3+}、Au^{3+}络合物,在吸附载体灰化后用 AES 测定,Pt、Pd、Rh、Au 的绝对灵敏度为0.01×10^{-6},以 10 g 样品计算,测定灵敏度达1×10^{-9}。用活性炭富集 Pt、Pd、Au 的富集物灰化后,加入缓冲剂搅匀,全部装入电极中,进行原子发射光谱法测定,Pt、Pd、Au 的检出限($\times 10^{-9}$)分别为 0.2,0.1 和 0.1。用 D301G 树脂分离富集超痕量金,吸附物灰化后,灰分与缓冲剂混合均匀,全部装入杯形电极进行光谱测定;对于 10 g 样品,方法的检出限为0.08×10^{-9},测定范围在 1 ~ 20000 ng 内,*RSD* 为 9.1% ~ 13.1%,可用于测定水系沉积物中超痕量金。用 717 阴离子交换树脂富集 Au、Pd 和 Pt,用 40 g/L 硫脲洗脱后以 AES 法

测定,检出限分别为 Au 0.04 μg、Pd 0.04 μg、Pt 0.09 μg,*RSD* 在 11.2% ~18.5%($n=15$),加标回收率 90% ~110%。采用含 N、S 功能的 YPA4 螯合树脂富集,树脂灰化后,用激光气化输入 ICP 激发,相板记录测光,测定了地质样品中的铂族元素和金;取样 5 g 时,可测定 0.2 ng/g Au,0.6 ng/g Os、Ir,0.06 ng/g Pt、Pd、Rh、Ru。

58.5 电感耦合等离子体发射光谱法及其应用

在贵金属矿物和环境试样分析中,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP – AES)的应用近年来呈上升趋势,一是此类对象中贵金属元素的含量很低且组分复杂,要求分析方法要有较好的灵敏度和选择性;二是样品数量多,要求测定快速和低成本。

含贵金属元素的矿物和环境样品很少能够在试样溶解后直接测定,因此预先富集—ICP – AES 测定的报道较多(见表 58-3)。活性炭和泡沫塑料吸附、溶剂萃取、离子交换树脂等是有效的分离富集手段,与 AAS 不同的是,在 ICP – AES 测定中更注重于贵金属的族分离而不是元素的分离。例如:活性炭吸附常用于地质样品中 Au、Pt 和 Pd 3 种元素的同时分离富集。活性炭在稀王水或盐酸介质中吸附 Pt 和 Pd 与吸附 Au 的机理有很大差别。金是由Au(Ⅲ) 还原为 Au(0)而被吸附,Pt、Pd 以络阴离子形式吸附。因此,尤其在高酸度介质中,活性炭吸附 Au 的能力远比 Pt、Pd 强。将试样预先灼烧,酸溶分解后以活性炭动、静态吸附相结合分离富集 Au、Pt、Pd,然后用 ICP – AES 同时进行测定,方法的检出限分别达 0.2 ng/g(Au、Pd) ~0.5 ng/g(Pt)。在稀王水或盐酸介质中,泡沫塑料对 Pt、Pd 的吸附容量和吸附能力远不如离子交换树脂和活性炭,因此对 Pt、Pd 的富集应用不多。用聚醚型泡沫塑料对 Au 进行分离富集,在沸水中用硫脲溶液解脱后用 ICP – AES 法测定,但 Sb 吸附的影响较大,可采用在 700℃焙烧样品除去,此时泡沫塑料吸附的铑也被焙烧除去。该方法检出限为$0.01\times10^{-4}\%$。利用聚氨酯泡沫塑料吸附分离高硫高砷金精矿中的金和黄铁矿、方铅矿中的金,能够有效地除去 S、As、Fe、Mg、Mn、Pb 等元素,泡沫塑料在 600℃灰化后王水溶解残渣,

表 58-3 ICP – AES 测定贵金属的方法

试样品种	测 定 元 素	分 离 方 法	测定限或测定范围
铜精矿	Au	硫酸分解,使铜、铁等大量基体溶解除去	1 ~4 g/t
铜精矿	Au	活性炭吸附富集分离	0.0x ~x g/t
阳极泥	Au、Ag	直接测定	Au:0.1% ~3% Ag:1% ~3%
阳极铜	Au	用超声雾化 ICP – AES 法直接测定	0.79 ~50 g/t
地质样品	Au	聚醚型泡沫塑料富集分离	$0.01\times10^{-4}\%$
化探样品	Ag	巯基棉分离富集	
矿石	Au	流动注射在线萃取	0.001 μg/mL
矿石	Pt、Pd、Ir、Au	硫化镍试金预富集	μg/g 级
矿石	Au	微晶萘固液萃取分离	1 ~10 g/t
地质样品	Pt、Pd、Au	小试金富集	约 1 ng/g
银精矿	Ag、Cu、Pb、Zn、As	王水溶解,直接测定	g/t
银基钎料	Ag、Cu、Zn、Cd	直接测定	Ag:*xx*%

ICP－AES 测定或再以硫脲溶解 ICP－AES 测定均能获得满意结果。而以 717 阴离子树脂－活性炭联合交换分离富集，ICP－AES 法能够同时测定富钴锰结壳中痕量 Au、Ag、Pt、Pd，方法检出限分别为：Au 1.3 ng/g、Ag 0.4 ng/g、Pd 0.6 ng/g、Pt 4.8 ng/g，回收率在 89.0% ~ 110.3%，*RSD* 为 3.5% ~7.8%（n =4）。在用螯合树脂进行分离富集后，除了采用洗脱、灰化的方法把富集物处理成溶液用 ICP－AES 测定外，还有研究者采用制成悬浮体或激光气化的方式进样测定，如用含氮、硫功能团的螯合树脂进行静态吸附，以含待测元素的浓缩物悬浮体进样/电热蒸发等离子体原子发射光谱（ETV－ICP－AES）法直接测定 Pt、Pd 和 Os，检出限（μg/L）分别为 0.5、0.7 和 4.0，*RSD* 分别为 2.6%、4.7% 和 3.8%（n =10）。利用 732 型阳离子交换树脂流动注射在线吸附阳离子，可消除贱金属基体元素对测定 Pd、Pt 和 Au 的干扰。此外，有报道以负载咪唑啉的大孔树脂预富集分离 ICP－AES 测定 Au、Pt、Pd 的方法。

试金富集法结合 ICP－AES 测定，使得低含量贵金属的分离测定更为方便。用铅小试金富集后，ICP－AES 法同时测定试样中的 Pt、Pd 和 Au，回收率均在 97% 以上。有文献详细研究了小硫化镍试金预富集—ICP－AES 测定矿石中的 Pt、Pd、Ir 和 Au 的多种影响因素。为了把富集于锍扣而在酸溶时又进入溶液的金定量回收，采用了 $SnCl_2$ 作还原剂，在 HCl 介质中再用 Te 共沉淀以保证定量收集所有贵金属元素。对于 μg/g 级含量的样品，Pt、Pd、Ir 和 Au 的平均回收率在 96% ~99% 之间，相对标准偏差为 1.7% ~6.8%（n =5）。

58.6 电感耦合等离子体质谱法及其应用

电感耦合等离子体质谱法（ICP－MS）与不同的样品前处理及富集技术相结合，已成为当今痕量、超痕量贵金属元素分析领域中最为强有力的工具。而且，同位素稀释 ICP－MS 法大大地提高了测定痕量贵金属元素的准确度。已知铂族元素是具有重要地球化学意义的元素，它可以作为岩石成因学和寻找铂族金属矿产资源的指示元素。ICP－MS 在痕量、超痕量铂族分析中所具有的高灵敏度无疑给地球化学的研究和地质勘察带来便利。然而，痕量贵金属与大量基体（水、氩基体除外）共存，质谱干扰和非质谱干扰仍是 ICP－MS 分析中突出的一个问题。为了解决这些干扰问题，除了在仪器性能方面对部分质谱干扰所作的改进，如动态反应碰撞池技术和高分辨质谱技术之外，包括离线和在线的各种化学预富集技术成为解决实际问题的有效途径，详细测定方法可参考有关文献报道。

参 考 文 献

[1] 董守安．现代贵金属分析[M]．北京：化学工业出版社，2006.
[2] 成都印钞公司．现代金银分析[M]．北京：冶金工业出版社，2006.
[3] 蔡树型，黄超．贵金属分析[M]．北京：冶金工业出版社，1984.
[4] 徐存生．火试金分析工作实践[J]．黄金，1997，18(9)：53～55.
[5] 孙戬．金银冶金[M]．第2版．北京：冶金工业出版社，1998.
[6] 北京矿冶研究总院测试研究所．有色冶金分析手册[M]．北京：冶金工业出版社，2004.
[7] 李绍卿，勾兆涛，戈丽华．化学发光分析法测定银的进展[J]．冶金分析，2005，25(4)：33～37.
[8] 朱利亚，胡秋芬，刘云，等．微波消解技术在分析难处理贵金属及其物质中铑、铱、铂、钯的研究与应用[J]．冶金分析，2005，25(5)：11～14.
[9] 周南．国外钯分析研究动态[J]．理化检验：化学分册，2005，41(8)：606～607，611.

[10] 曹永刚. 含金富矿块火试金法配料的探讨[J]. 黄金,2005,26(10):45~47.
[11] 赵玉娥,杨丙雨. 2004 年中国金分析测定的进展[J]. 黄金,2005,26(12):40~44.
[12] 邱世东,徐九华,谢玉玲. 铂族元素分析新进展[J]. 冶金分析,2006,26(3):34~39.
[13] 白成庆,胡显智. 金的光度法分析研究进展[J]. 黄金,2007,28(10):42~45.
[14] 刘志斌,张锦柱,英迪,等. 溶剂萃取分离铑铱综述[J]. 云南冶金,2007,36(5):55~58.
[15] 冯玉怀,赵玉娥,杨丙雨. 2006 年中国银分析测定概况. 黄金. 2008,29(1):57~62.
[16] 赵玉娥, 冯玉怀,杨丙雨. 2006 年中国金分析测定的进展[J]. 黄金,2007,28(12):49~52.
[17] 张健,王爱莲. 微波消解方法在贵金属分析中的应用[J]. 理化检验:化学分册,2008,44(5):488~489.
[18] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京:冶金工业出版社,2001.
[19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 4134—2003 金锭[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
[20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 4135—2002 银[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
[21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 11066—2008 金化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
[22] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 11067—2006 银化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.

第11篇　黄金工业环境保护

贵金属生产技术实用手册

第1篇　总论
第2篇　贵金属矿床
第3篇　贵金属采矿
第4篇　贵金属选矿
第5篇　金银冶金
第6篇　铂族金属冶金
第7篇　尾矿设施
第8篇　矿井提升及选矿机电设备
第9篇　贵金属二次资源的回收与利用
第10篇　贵金属取样与测试
● 第11篇　黄金工业环境保护
第12篇　贵金属技术经济及案例
第13篇　贵金属化工产品深加工
第14篇　贵金属材料的应用与发展
附　录

59

黄金工业环境污染的来源及特点

由于黄金在自然界赋存的状态及其性质的不同，采用的生产方式和工艺也有所不同，生产过程中产生的污染及其对环境的影响也存在差异。黄金矿产资源分为岩金矿和砂金矿。在岩金矿中，根据原矿中是否含有砷、碳、锑、碲、硫等分为难处理矿石和易处理矿石等。但总的来讲，黄金生产大体分为三大作业过程，即采矿作业、选矿作业和提金作业。在生产过程中，产生的主要污染物是固体废物、废水和噪声，同时有少量废气。

59.1 岩金采矿

为了使地下矿产资源得到利用，必须从地表掘进一系列的井巷通达矿体，使地表与矿床之间形成一套完整的运输、提升、通风、排水、供水及动力供应系统。因此，地下开拓阶段主要经历地表剥离、凿岩、爆破、井巷及地表设施建设等。露天开采则由地表直接向下开拓，剥离围岩后对矿床进行开采。采矿作业产生的污染主要有地表剥离、地表生产和办公设施建设、矿区道路建设、废石堆放场地造成的生态破坏，凿岩产生的粉尘和噪声，爆破产生的噪声和振动，地表设备产生的噪声，井下排出的矿岩疏干废水，地下开拓产生的废石，废石运输产生的噪声和扬尘，汽车及使用柴油的设备产生的尾气等。进入采矿生产阶段后，生态环境破坏减缓，废石及其运输量减少，矿石及其运输增大。

岩金开采有露天开采和地下开采两种开采方式。一般地，露天开采采用公路开拓、汽车运输，公路采用螺旋坑线布置。地下开采根据矿体赋存情况不同有浅孔留矿采矿法、全面留矿采矿法、无底柱分段崩落采矿法、房柱采矿法、干式充填采矿法、全尾速凝胶结充填采矿法等。无论是露天开采还是地下开采，采矿作业产生的主要污染有大气、水、噪声、固体废物、放射性。

59.1.1 大气污染物

岩金采矿产生的大气污染物主要有粉尘、烟气和尾气。

在矿山建设阶段，矿区道路修筑、矿井和地表设施建设均产生扬尘。在地表剥离阶段产生的扬尘主要是土壤微粒，在施工阶段产生的扬尘主要是建筑材料细粉，即水泥、细沙、白灰等；其扬尘浓度与风速、作业方式、施工管理等有关。这种扬尘对周围环境的影响时段在施工建设期，施工建设期结束对环境影响也停止。生产阶段采矿作业时凿岩、爆破、耙矿、放矿、矿石装卸产生粉尘，矿石和废石运输以及废石堆放场遇到风力时产生扬尘。生产阶段产生的粉尘主要是原矿和矿岩细粉；粉尘的产生量与工序和防尘措施有关，凿岩作业粉尘的产生量最大，爆破次之。据某金属矿山实测，井下作业干式凿岩无捕尘措施时，其粉尘量为：凿岩占85%、爆破占10%、装运占5%；湿式凿岩时，其粉尘量为：凿岩占41.3%、爆破占

45.6%、装运占13.1%。干式凿岩产生的粉尘浓度较高,实测表明,某矿干式凿岩且无捕尘措施,凿岩0.5 h粉尘质量浓度达到250 mg/m^3,1.5 h达到600 mg/m^3,3 h达到800 mg/m^3。湿式凿岩粉尘质量浓度大部分在2.0 mg/m^3以下,极少超过10 mg/m^3。就粉尘对周围环境的影响而言,一般露天开采影响较大,井下开采影响较小。

采矿冬季作业时,用于地表建筑采暖的锅炉产生燃煤烟气,烟气中主要污染物为烟尘、飞灰和二氧化硫(SO_2)、二氧化氮(NO_2)、一氧化碳(CO)等。此外,采矿爆破作业时产生爆破烟气,烟气中主要污染物为烟尘、二氧化氮、一氧化碳等。

矿石、废石运输汽车以及矿用柴油机车、柴油发电设备、柴油空气压缩机、前装机、推土机等使用柴油的生产设备作业时产生柴油尾气。柴油发电机、柴油空气压缩机等不移动的设备,以固定点源的方式排放尾气;前装机、推土机等以移动点源的方式排放尾气;运输汽车以移动线源的方式排放尾气。尾气中的污染物有固体悬浮微粒、一氧化碳、二氧化碳、碳氢化合物、氮氧化合物、铅及硫氧化合物等。

59.1.2 水污染物

岩金采矿产生的水污染物主要有井下废水和生活污水。

岩金采矿从地表掘进地下深达数百米,有的甚至深达数千米。地下水通过矿岩裂隙渗入或涌入地下矿井中,形成井下废水。一般井下废水水量大、污染轻,主要污染物为悬浮物(SS)、重金属和pH值。大多数黄金矿山坑内涌水采用分区集中的方式排水,水中悬浮物在井下经沉淀后,由水仓水泵提升到地表,一般回用于选矿和井下湿式作业,无法回用或剩余部分一般对外排放。

采区员工日常生活产生生活污水。生活污水主要由洗漱水、餐饮水和冲厕水组成,主要污染物为生化需氧量(BOD)、化学需氧量(COD)、氨氮(NH_3-N)、动植物油和悬浮物(SS)。

59.1.3 噪声污染

凿岩、爆破、粗碎、空压机以及其他采掘机械、转运设备等产生噪声,一般噪声值大于85 dB(A)。井下开采对地表环境敏感点影响很小,露天开采对地表环境敏感点影响较大。地表卷扬机、空压机、柴油发电机、矿石和废石装卸、运输等产生噪声;一般噪声值大于80 dB(A)。此外,爆破时还会产生振动。

59.1.4 固体废物

岩金采矿产生的固体废物主要是井巷建设和剥离矿体围岩时产生的废石,绝大多数情况下为一般固体废物,极少数矿岩有放射性或含有可溶解的有害物质。因此,废石应按国家标准做浸溶试验,并按国家标准确定是一般固体废物还是危险废物,以决定贮存、处置方式。此外,员工日常生活产生少量垃圾,一般产生量为0.5~1.5 kg/d。

59.1.5 放射性

一般含铀、镭、钍等放射性元素的矿床有放射性。放射性元素都进行衰变,衰变过程中产生一定量的α、β、γ射线,三种射线会损害人体和生物。铀衰变为镭,镭又会衰变氡,衰变

出的氡气存在于矿岩的裂隙中,采矿时会使氡气析出。

59.2　岩金选矿

黄金选矿主要采用浮选法。浮选法是利用矿物颗粒自身表面具有疏水性或经浮选药剂作用产生或增强疏水性,使其亲油和亲气体,在液－气或水－油的界面发生聚集。经过一系列工艺处理后,金矿物颗粒虽然密度大却能与气泡和浮选剂亲和而被浮选机浮于矿液表面,作为泡沫产品而得到回收。浮选工艺一般由破碎、筛分、磨矿、分级、选别、浓缩、过滤或脱水等过程组成。产生的污染主要有破碎和筛分产生的噪声和粉尘,磨矿、分级和选别等生产设备产生的噪声,浓缩、过滤或脱水产生的浮选尾矿浆和浮选废水等。岩金选矿过程产生的主要污染有大气污染物、废水、噪声、固体废物。

59.2.1　大气污染物

岩金选矿产生的大气污染物有粉尘和异味。

原矿破碎、筛分过程和矿石输送、提升、装卸等环节产生生产性粉尘,粉尘成分为原矿细粉。一般破碎、筛分过程中产生的粉尘为有组织排放,粉尘质量浓度相对较高;矿石输送、提升、装卸等环节产生的粉尘多为无组织排放,粉尘质量浓度相对较低。此外,原矿露天堆放场遇到风力时将产生一定的扬尘。

浮选过程中都要使用一些有机浮选药剂。有些有机浮选药剂会散发难闻的刺激性异味,如黄药、二号油等。由于浮选废水中含有散发异味的浮选药剂,导致存放浮选废水的尾矿库和排放浮选废水的河流、沟渠周围的环境空气受到影响,气味难闻。

59.2.2　废水

浮选过程中产生大量浮选废水,主要污染物为各种浮选药剂和原矿细粒形成的固体悬浮物,表现为 COD 和 SS。常见的有机浮选药剂有黄药、黑药、二号油等。有机浮选药剂导致浮选废水中的 COD 增高,但由于有机浮选药剂使用量相对较少,而且有机浮选药在阳光、生物等作用下会大量分解,因此排水中 COD 浓度不会太高。一些在尾矿库中存放的浮选废水不经处理 COD 就可达到国家规定的排放标准。

59.2.3　噪声

原矿破碎、筛分过程和矿石装卸、输送环节及浮选机等设备运转产生生产性噪声。破碎、筛分产生的噪声较大,一般噪声值大于 90 dB(A);矿石装卸、输送和浮选机等设备运转产生的噪声相对较小。在厂房内设备产生的噪声对周围敏感点影响相对较小;露天设备产生的噪声对周围敏感点影响相对较大。

59.2.4　固体废物

选矿生产产生大量浮选尾矿,为选金后的原矿细粉,粒度一般小于 0.15 mm,其中含有少量浮选药剂,绝大多数为一般固体废物。其产生量与选矿富集比有关,一般情况下产生量大约为原矿的 90% 以上。

选矿厂员工日常生活产生少量生活垃圾,平均产生量为 0.5 ~ 1.5 kg/d。

59.3 难处理矿石的预处理

难处理矿石是指采用常规氰化工艺提金时金回收率很低的黄金矿产资源,主要为高砷、高碳、高硫类型金矿石。对于难处理矿石一般要进行相应的预处理。目前,采用的方法主要有焙烧法和生物氧化法。两种预处理方法和工艺完全不同,产生的污染源与污染物及其对环境的影响也不同。

59.3.1 焙烧法

焙烧法的目的是使原矿或金精矿中的硫和砷被氧化,砷以 As_2O_3 的形态被除去,硫充分燃烧形成 SO_2 用于生产硫酸,经过焙烧使矿粒形成孔隙或裂纹而易于氰化提金。金精矿焙烧主要由焙烧、水淬、烟气除尘、制酸和回收铜等工艺过程组成。原矿焙烧与金精矿焙烧相比,需经破碎、筛分和磨矿工序,然后进入焙烧。由于原矿含硫相对较低,一般采取固硫方式处理,因此除尘后面一般没有制酸工艺。焙烧过程产生的主要污染有大气污染物、废水、噪声、固体废物。

59.3.1.1 大气污染物

进行难处理矿石的预处理时,产生的大气污染物有粉尘和烟尘。

原矿焙烧在矿石破碎、筛分过程和矿石输送、提升、装卸等环节产生生产性粉尘。金精矿焙烧一般只有金精矿在露天堆放时产生少量扬尘。

原矿或金精矿焙烧过程产生烟尘,主要为燃烧过程产生的飞灰、黑烟及原矿细粉形成的固体粒子气溶胶。原矿焙烧以煤作燃料的产生煤烟,以油作燃料的产生油烟。金精矿焙烧大多以其中的硫为燃料,焙烧时不仅产生飞灰,还产生大量的二氧化硫。含砷矿焙烧产生三氧化二砷高温气体,冷却收砷后烟气中仍含有少量或微量三氧化二砷细小结晶粉尘,其含量与冷却收砷效率有关。

59.3.1.2 废水

焙烧过程一般不产生废水。金精矿焙烧产生的二氧化硫一般用来制酸,制酸过程产生酸性废水,主要污染物为硫酸、砷、铁等。含铜金精矿焙烧后进行铜回收,酸浸铜时产生酸性废水,主要污染物为硫酸、砷、铜等;溶剂萃取铜时还产生含石油类等有机污染物的废水。

59.3.1.3 噪声

原矿破碎、筛分过程和矿石装卸、输送环节及风机等设备运转产生生产性噪声。

59.3.1.4 固体废物

焙烧过程一般不产生固体废物。但是,含砷矿焙烧产生三氧化二砷高温气体,经冷却收砷将产生大量固体三氧化二砷,产生量与原矿或金精矿含砷量有关。三氧化二砷为剧毒物质,须严格按照国家有关规定进行贮存和运输。收尘工段会收集到一定量的含金焙烧矿尘,一般送到氰化工段提金。

59.3.2 生物氧化法

生物氧化法是采用合适的复合细菌,以金精矿微粒中的硫和砷为食物,经过细菌的代谢作用而被氧化,形成 H_2SO_4 和 As_2O_3 等而被除去,使矿粒形成孔隙或裂纹而易于氰化。金

精矿生物氧化主要由调浆、磨矿、分级、浓缩、氧化、洗涤等工艺过程组成。生物氧化过程产生的主要污染有大气污染物、废水、噪声、固体废物。

59.3.2.1　大气污染物

金精矿生物氧化处理过程产生的大气污染物主要是生物氧化槽中产生的酸性水雾，其主要成分为水、少量硫酸、少量超细矿粉和少量用于氧化金精矿的细菌。

59.3.2.2　废水

生物氧化过程产生大量生物氧化液，为酸性废水。废水中主要含有少量硫酸、少量超细矿粉和少量用于氧化金精矿的细菌，一般 pH 值为 1～2。生物氧化处理后的酸性矿渣水洗时产生大量酸性废水，组成与生物氧化液相同，但含量相对要低得多。

59.3.2.3　噪声

给生物氧化槽供氧的高压风机，生物氧化槽搅拌的转动设备，以及各种水泵产生噪声。高压风机噪声较大，其他相对较小。

59.3.2.4　固体废物

酸性生物氧化液和酸性矿渣洗水一般采用中和方法进行处理。中和处理时产生大量中和渣，其主要成分为硫酸钙，一般还含有一定量的氢氧化铁和少量砷酸钙。

59.4　提金工艺

根据金矿石的性质不同有多种提金工艺，如氰化法、硫脲法、炭浆法、树脂矿浆法等。目前，混汞法在中国已经禁止采用，被先进的重选设备所替代。对于低品位矿石，一般采用堆浸法进行处理。采用提金生产方法和工艺不同，产生的污染源与污染物及其对环境的影响也存在差异。

59.4.1　氰化法

氰化法是普遍采用的提金方法。根据矿石性质的不同，氰化法有多种工艺，有全泥氰化—锌粉置换/炭浆工艺；金精矿氰化—锌粉置换/炭浆工艺；焙烧渣氰化—锌粉置换/炭浆工艺；生物氧化渣氰化—锌粉置换/炭浆工艺等。黄金矿山含氰废物主要来自于氰化工艺，表现为采用提金生产工艺不同，产生的污染物也有所不同的特点。氰化法提金过程产生的主要污染有大气污染物、废水、噪声、固体废物。

59.4.1.1　大气污染物

氰化生产过程中产生的大气污染物主要是由氰化槽中逸出的微量氰化氢。氰化氢为无色伴有轻微的苦杏仁气味的剧毒气体，其释放量与氰化钠的使用量和氰化浸出的 pH 值有关，浓度与车间通风情况有关。一般浓度较低，基本上都能达到国家要求的有关标准。

59.4.1.2　废水

氰化生产过程中产生大量含氰废水。废水中主要污染物为氰化物、硫氰化物和重金属。其氰化物含量与处理的原料有关，一般处理原矿和矿石组成简单的矿物时氰化钠的用量少，废水中氰化物含量相对较低；处理金精矿和矿石组成复杂的难处理矿物时氰化钠的用量多，废水中氰化物含量相对也较高。硫氰化物和重金属的含量与矿石或金精矿中的硫和重金属的含量有关，硫和重金属的含量高时，含氰废水中硫氰化物和重金属的含量相对也高，反之

含量低。目前,国家没有对排放废水中的硫氰化物进行单独限制,而是以 COD 形式进行限制。硫氰化物是影响水质中 COD 指标的一种化学物质,硫氰化物高时,含氰废水中 COD 值就高。

采用炭浆法生产过程中,在载金活性炭多次解吸电解作业后会产生废弃的解吸液。解吸液呈强碱性(pH >14),含有大量氢氧化钠(NaOH)和氰化钠(NaCN),同时含有金、银和重金属。采用酒精解吸的解吸液中大部分为酒精。由于含金较高,废弃的解吸液一般都返回氰化生产流程回收金。

59.4.1.3 噪声

给氰化浸出槽供氧的风机,氰化浸出槽搅拌的转动设备,以及各种水泵产生噪声。风机噪声较大,其他相对较小。

59.4.1.4 固体废物

氰化生产产生大量氰化尾矿,其主要成分是粒度 0.074 mm(200 目)以下的细矿粉,为原矿或金精矿经过氰化提金后的产物,其中含有少量氰化物、硫氰化物和重金属,一般 pH 值为 9~11。氰化生产中原矿或金精矿经提金后几乎 100% 的便成了尾矿。

采用炭浆法生产会产生失效的活性炭和碎活性炭,由于含金较高,一般都对其进行灰化处理,回收其中的金。回收金后的灰渣量很少,约为原活性炭的十分之一。

59.4.2 其他湿法提金工艺

59.4.2.1 硫脲法

硫脲法提金基于硫脲在硫酸水溶液中能溶解金,一般硫酸体积分数为 0.1%~2.0%,硫脲体积分数根据矿石性质和其含金品位而定。硫脲浸出后,溶液中金的提取主要采用电解法、吸附法和置换法。

硫脲法提金过程中主要污染源及污染物有废水、固体废物和噪声。废水主要是提金后的硫脲废水,主要含有硫脲、微量金、银和重金属。固体废物主要是含有少量硫脲溶液的尾矿。噪声主要是生产设备产生的噪声。

59.4.2.2 树脂矿浆法

树脂矿浆法与炭浆法相似,同属于无过滤(固液分离)提金技术,只是采用离子交换树脂代替活性炭加入到氰化矿浆中吸附金,使金从氰化浸出液中被提取出来。其主要污染源及污染物与氰化法一样,只是在废水上多了树脂洗脱和再生废水。树脂洗脱和再生产生的废水与采用树脂的型号有关。树脂型号不同,采用的洗脱和再生的方式、方法也不同,由此产生的废水也存在差异。一般来讲,树脂洗脱废水主要含有洗脱时加入的洗脱剂和一些金属离子;树脂再生废水主要含有再生时加入的再生剂。固体废物主要是尾矿和由于树脂失效或中毒产生的少量废弃树脂。

59.4.2.3 堆浸法

堆浸法主要用于处理低品位的氧化矿。一般低品位金矿石处理规模大的采用堆浸法,品位相对稍高处理规模小的采用池浸法。目前,堆浸法主要是采用池浸/堆浸—炭吸附等工艺。由于金采用氰化浸出,浸出过程产生的污染源与污染物与氰化法浸出相似。采用活性炭吸附,吸附和解吸电解过程产生的污染源和污染物与炭浆法相似。

59.4.3　提纯冶炼

提纯冶炼工艺一般分为湿法冶炼和火法冶炼。湿法冶炼产生的废气主要是硝酸分银和王水分金过程产生的 NO_x、HCl 等;产生的废水主要是各种酸性废水;产生的固体废弃物主要是冶炼渣,炉渣里含有单质金、银;同时,冶炼设备和操作产生一定的噪声。火法冶炼主要产生冶炼烟气、冶炼渣和噪声。提纯冶炼生产过程产生的主要污染有大气污染物、废水、噪声、固体废物。

59.4.3.1　大气污染物

提纯冶炼生产产生的大气物染物有烟气和酸气。

黄金生产烟气主要在火法冶炼和铸锭时产生。湿法冶炼的金原料一般较纯,冶炼和铸锭时添加的药剂较少,产生的冶炼烟气也很少;烟气中主要是烟尘和二氧化碳(CO_2)等。火法冶炼的金原料一般较粗,添加的冶炼药剂较多,产生的冶炼烟气也较多;烟气中主要是烟尘和二氧化碳(CO_2)等。当金冶炼原料中含有其他贱金属时,冶炼烟气中会含有一些贱金属的氧化物气体,如氧化铅(PbO)、氧化锌(ZnO)等。

湿法冶炼硝酸分银和王水分金过程产生大量氮氧化物酸气,呈棕红色烟雾状。硝酸分银酸气中主要是氮氧化物(NO_x)气体和硝酸(HNO_3)雾,王水溶金酸气中主要是氮氧化物(NO_x)、盐酸(HCl)和硝酸(HNO_3)雾等。

59.4.3.2　废水

火法冶炼过程一般不产生废水,但后期金锭处理会产生少量废水。为了清除金锭上残余的铸渣,炽热金锭投入水中进行急速冷处理时产生除渣废水;废水中污染物主要是 SS,一般收集铸锭渣后倒掉。为了使金锭表面金色更好,常将炽热金锭投入酸液中进行金锭表面处理,表面处理时产生废酸液;废酸液中污染物主要是 pH 值、Ag、重金属和 SS 等,废酸液一般重复使用。湿法冶炼主要产生各种酸性废水,有时也会产生碱性废水。废水的种类和成分与采用的冶炼方法和工艺有关,一般酸性废水中主要含有硫酸、硝酸、盐酸、重金属和冶炼用的其他化学药剂。湿法冶炼废水一般含有微量金,硝酸分银废水有时也会含有微量金。

59.4.3.3　噪声

冶炼设备、风机和冶炼操作时产生噪声。冶炼作业大多在室内,产生的噪声一般也相对较低,对周围环境敏感点的影响较小。

59.4.3.4　固体废物

冶炼产生的固体废物主要是冶炼渣。湿法冶炼在最后铸锭时产生冶炼渣;渣量较少,主要是玻璃、硼砂等无机盐类物质;渣中含金品位相对较高,主要为细小金珠粒。在湿法冶炼废水处理时产生一定的中和处理渣,渣中主要是各种金属形成的难溶盐。火法冶炼产生的渣量多,主要是造渣过程形成的重金属、砷、锑、铋浮渣,渣中含金品位相对较低。无论是湿法冶炼渣还是火法冶炼渣,渣中含金品位远比原矿或金精矿高得多。

59.5　主要污染源及污染物汇总

施工期黄金工业主要污染源及污染物见表 59-1。运营期黄金工业主要污染源及污染物见表 59-2。闭矿期黄金工业主要污染源及污染物见表 59-3。

表59-1 施工期黄金工业主要污染源及污染物

类别	名 称	来 源	污染物或成分、性质	环境影响因素	影响时段
大气	粉(扬)尘	地表剥离	TSP、PM_{10}(土壤微粒)	环境空气	施工期
		路桥修建	TSP、PM_{10}(筑路材料微粒)		施工期
		土木工程	TSP、PM_{10}(建材微粒)		施工期
		井巷建设	TSP、PM_{10}(矿岩微粒)		施工期
		废石运输	TSP、PM_{10}(矿岩微粒)		施工期
		排石(土)场	TSP、PM_{10}(矿岩、土壤微粒)		施工期
	烟 气	柴油设备	油烟、SO_2、NO_2、CO等		施工作业期
		采暖锅炉	煤烟、飞灰、SO_2、NO_2、CO等		供暖期
		爆破	炸药烟、NO_2、CO等		爆破时
水	施工废水	土木路桥建设	pH值、SS等	地表水	施工期
	生活污水	员工日常生活	BOD、COD、NH_3-N、SS等		施工期
	井下渗水	地下开拓	pH值、SS等		施工期
噪声振动	施工噪声	施工设备	噪 声	周围敏感点	施工期
	爆破噪声	井建爆破	噪 声		爆破瞬间
	爆破振动	井建爆破	振 动		爆破瞬间
固废	废 石	井巷建设	矿岩石块、碎石	空气、水、生态、土壤	长 期
	剥离土	土木路桥建设	地表剥离土	生态环境	短 期
	生活垃圾	员工日常生活	餐饮废物、办公废物、废包装	生产、生活环境	长 期
生态	排石场建设	占用土地	土地用途改变、绿地数量减少	生态环境	长 期
	尾矿库建设	占用土地	土地用途改变、绿地数量减少		长 期
	路桥建设	占用土地	土地用途改变、连通程度变差		长 期

表59-2 运营期黄金工业主要污染源及污染物

类别	名 称	来 源	污染物或成分、性质	环境影响因素	影响时段
大气	粉(扬)尘	凿岩穿孔	TSP、PM_{10}(矿岩微粒)	环境空气	运营期
		采矿爆破	TSP、PM_{10}(矿岩微粒)		运营期
		矿(废)石运输	TSP、PM_{10}(矿岩微粒、尘土)		运营期
		矿石破碎筛分	TSP、PM_{10}(矿岩微粒)		运营期
		排石(土)场	TSP、PM_{10}(矿岩微粒)		运营期
		尾矿库	TSP、PM_{10}(矿岩微粒)		运营期
	烟 气	柴油发电机	油烟、SO_2、NO_2、CO等		运行时
		采暖锅炉	煤烟、飞灰、SO_2、NO_2、CO等		供暖期
		爆破	炸药烟、NO_2、CO等		爆破时
		火法冶炼	烟气、CO、CO_2、重金属等		冶炼作业
	酸 气	湿法冶炼	NO_2、HCl气或雾等		冶炼作业

续表 59-2

类别	名 称	来 源	污染物或成分、性质	环境影响因素	影响时段
水	井下渗水	地下开采	pH、SS	地表水	运营期
	生物氧化液	生物氧化	pH、SS、COD、As、重金属		运营期
	浮选废水	浮选厂	pH、SS、COD(有机浮选药剂)		运营期
	氰化废水	氰化厂	pH、SS、CN^-、COD、重金属		运营期
	冶炼废水	冶炼车间	pH、SS、无机酸、碱、盐、重金属		运营期
	生活污水	员工日常生活	BOD、COD、NH_3-N、SS		运营期
噪声振动	生产噪声	生产设备	噪声	周围敏感点	运营期
	爆破噪声	采矿爆破	噪声		爆破瞬间
	爆破振动	采矿爆破	振动		爆破瞬间
固废	废 石	井巷建设	矿岩石块、碎石	空气、水、生态	运营期
		围岩剥离	矿岩石块、碎石	空气、水、生态	运营期
	浮选尾矿	浮选厂	原矿细粉和各种浮选药剂、pH	空气、水、生态	运营期
	氰化尾矿	氰化厂	原(精)矿细粉、氰化物、重金属、pH	空气、水、生态	运营期
	生活垃圾	员工日常生活	餐饮废物、办公废物、废包装		长 期
生态	排石(土)场	占用土地	土地用途改变、绿地数量减少	生态环境	运营期
	尾矿库	占用土地	土地用途改变、绿地数量减少		运营期
	冶炼酸气	冶炼车间	周围植物		运营期

表 59-3 闭矿期黄金工业主要污染源及污染物

类别	名 称	来 源	污染物或成分、性质	环境影响因素	影响时段
大气	扬 尘	排石(土)场	TSP、PM_{10}(矿岩微粒)	环境空气	长 期
		尾矿库	TSP、PM_{10}(原、精矿微粒)		长 期
水	浮选或氰化废水	尾矿库	pH 值、SS、氰化物、重金属或各种浮选药剂	地表或地下水	短 期
生态	排石(土)场	占用土地	土地用途改变、绿地数量减少	生态环境	长 期
	尾矿库	占用土地	土地用途改变、绿地数量减少		长 期
	地面建筑设施	占用土地	土地用途改变、绿地数量减少		长 期
	工业广场、场地	占用土地	土地用途改变、绿地数量减少		长 期

60

黄金工业污染源与污染物对环境的影响

黄金工业水污染主要表现在氰化产生的含氰废水，冶炼产生的含汞、铜、铅、锌等重金属离子的酸性、碱性废水，浮选产生的含黄药、黑药、2 号油等浮选药剂的浮选废水，生物氧化预处理中产生的含砷、消泡剂、絮凝剂、微生物等生物氧化废液，此外还有生活污水等。固体废弃物主要表现在浮选尾矿、氰化尾矿、采矿废石、冶炼炉渣等。大气污染主要表现在火法冶、熔炼烟气，湿法冶炼酸气，采矿和矿石破碎粉尘等。黄金工业产生的固体废弃物、水污染和大气污染等对周边环境、居民和生物均有不同程度的影响。

60.1 水污染物对环境的影响

60.1.1 含氰废水

根据与氰基连接的元素或基团是有机物还是无机物，可将氰化物分成两大类，即有机氰化物和无机氰化物。无机氰化物应用广泛，品种较多，按其组成、性质又将其分为两种，即简单氰化物和络合氰化物。黄金工业所涉及到的各种氰化物均属无机氰化物，主要有氰化物、氰酸盐、硫氰酸盐、氯化氰和金属络合氰化物等。含氰废水主要来自氰化提金生产，是生产后排出的废水。

60.1.1.1 氰化物对人的毒性

氰化物对温血动物与人的危害较大，其特点是毒性大、作用快。发病机理为氰离子与氧化型细胞色素氧化酶中的三价铁结合，阻断了氧化过程中三价铁的电子传递，使组织细胞不能利用氧，形成内窒息。氰化氢的作用极为迅速，在含有很低浓度氰化氢的空气中，仅在很短时间会引起的头痛、不适、心律不齐；在含高浓度氰化氢的空气中，能使人立即死亡；在中等浓度氰化氢空气中，2 ~ 3 min 内就会出现初期症状，大多数情况下在 1 h 内死亡，也有在 24 h 后死亡的；刺激皮肤和通过皮肤吸收，亦有生命危险。在高温下，特别是与刺激性气体混合而使皮肤血管扩张时，由于容易吸收 HCN，所以更危险。

60.1.1.2 氰化物对牲畜的毒性

动物的 HCN 急性中毒症状为最初呼吸兴奋，经过麻痹、横转侧卧、昏迷不醒、痉挛、窒息最后致死。狗、猫和猴则是有规律性的呕吐。牲畜由于吸入氰化氢气体中毒或死亡的实例较少。这主要是在正常生产时，从液相逸出氰化氢的量极小，而且氰化氢在空气中很快逸散，不会形成局部地区有较高浓度氰化氢的情况，况且牲畜一般不会进入产生氰化氢的生产场所。

牲畜由于摄入含氰化物废水而中毒死亡的事件相对较多，其原因主要是牲畜误入尾矿库饮用了库内含氰废水，也有含氰废水因跑、冒、滴、漏形成径流或流入低洼地方形成积水，

牛、羊等牲畜饮此水导致中毒死亡的。在正常生产时，排放的含氰废水经过处理后，氰含量很低不会使牲畜中毒死亡，只有在处理设施管理不严，设计不合理或不处理时才能使排放废水中氰化物严重超标而导致牲畜中毒。牛等大牲畜有吃盐和饮盐水的习惯，而黄金工业的含氰废水经碱氯法处理后约有 0.4 ~ 10 g/L 的食盐，如果水中氰化物处理程度不够，牛等大牲畜大量饮用后可能造成中毒或死亡。因此，尾矿库应严格管理，设警示牌或在其周围设置围栏，防止牲畜进入。

60.1.1.3　氰化物对水生物的毒害

氰化物对水生物的毒性很大。当氰离子质量浓度为 0.04 ~ 0.1 mg/L 时，就能使鱼类致死，甚至在氰离子质量浓度为 0.009 mg/L 的水中，鲟鱼逆水游动的能力就要减少约 50%。氰化物对鱼类的毒性与环境有关，这是因为氰化物的毒性主要是氢氰酸形成而产生的。因此，pH 值的变化能影响毒性，在碱性条件下氰化物的毒性较弱，而 pH 值低于 6 时则毒性增大。另外，水中溶解氧的浓度亦能影响氰化物的毒性。为了防止中毒，国家规定渔业水体总氰化物质量浓度不得超过 0.005 mg/L。

氰化物对其他水生物也有很大毒性。根据资料，在 20℃、pH 值为 6.1 ~ 8.7 条件下，大型水蚤受氰化物影响的情况是：氰化物质量浓度为 2.0 ~ 2.5 mg/L 时，24 ~ 28 h 中毒；氰化物质量浓度为 1.5 ~ 2.0 mg/L 时，12 ~ 120 h 中毒；氰化物质量浓度为 0.2 mg/L 时，经 120 h 有 1% 死亡；氰化物质量浓度为 0.05 mg/L 时，没有什么不良影响。据资料介绍，浮游生物和甲壳类对水中氰化物的最大容许质量浓度为 0.01 mg/L，抗性较大的水生动物对氰化物的最大容许质量浓度为 0.1 mg/L。还有资料介绍，氰化物质量浓度为 3.4 mg/L 时，48 h 水蚤亚目致死。

60.1.1.4　氰化物对植物的作用

灌溉水中氰化物的质量浓度在 1 mg/L 以下时，对小麦、水稻生长影响较小；质量浓度为 10 mg/L 时，水稻开始受害，产量为对照的 78%，小麦受害不甚明显；质量浓度为 50 mg/L 时，小麦和水稻都明显受害，但水稻受害更为严重，产量仅为对照的 34.7%，小麦为对照的 63%。水培时氰化物质量浓度为 1 mg/L 时，水稻生长发育开始受到影响；质量浓度为 10 mg/L 时，水稻生长明显受到抑制，产量比对照低 50%；在质量浓度为 50 mg/L 时，大部分受害致死，少数残存植株已不能结果实。含氰废水污染严重的土地，果树产量降低，结果量减少，但低质量浓度的含氰废水对大田作物的影响相对较小。

60.1.1.5　氰化物衍生物的毒性

氰化物的各种衍生物即氰、氯化氰、氰酸盐、硫氰酸盐也都有毒，但毒性各不相同。其中，氰的毒性与氰化氢相似，氯化氰的毒性与氰化氢相近，硫氰酸盐的毒性较小。

A　氯化氰的毒性

氯化氰是一种刺激性极强的气体，对人和动物的呼吸道和支气管有强烈刺激，能引起肺水肿而致死。对人来说，在极低的质量浓度下，就能刺激眼、咽喉而催泪、咳嗽，并且在 0.05 mg/m^3 的质量浓度下 1 min 也忍受不了。如果长时间吸入比这更低质量浓度的气体时，能引起轻度的结膜炎、嗓音嘶哑，而且还能引起消化器官的障碍。在 0.12 mg/m^3 条件下，接触 30 min 后即死亡。氯化氰进入人体内约有 30% 迅速变为氰化氢，与血红蛋白和谷胱甘肽反应，可释放出氰离子。黄金氰化厂大多数用氯气处理含氰废水，时常发生氯化氰气

体逸出的事故，使操作者眼、鼻、咽喉受到很大刺激，并引发各种疾病。

B 氰酸及其盐类的毒性

氰酸强烈刺激皮肤、黏膜、呼吸道，并且在有催泪性、发疱性的气体下，有类似氰化氢的毒性。氰酸盐对人、畜、鱼类的毒性很小，氰酸盐在排放废水中流失时，碱性条件下稳定，酸性条件下即被分解。此时，生成碳酸盐和氨，未检测出氰离子。

60.1.2 含硫氰酸盐废水

60.1.2.1 硫氰酸盐的产生及影响

硫氰酸盐为氰化物的一种衍生物。许多金矿生产采用氰化工艺提金，氰化物消耗是生产运行成本的一个主要组成部分。根据理论的化学计量学，为了溶解在一种典型矿石中所含的金，每吨矿石应该只消耗 3 ~4 g 氰化物；但实际上，一般全泥氰化消耗范围是每吨矿石 300 ~800 g，金精矿氰化消耗范围是每吨矿石 2000 ~8000 g。氰化物的额外消耗部分是由于形成了挥发性的 HCN 和氰酸盐的氧化作用引起的，但是最大的损失是由于形成了氰化络合物（铜、铁和锌）和硫氰酸盐。根据某些报道，形成硫氰酸盐的氰化物损失可以高达氰化物总消耗的 50%，原因是废水中形成了很高浓度的硫氰酸盐。

黄金工业硫氰酸盐废水一般是各种硫化矿在氰化浸出时产生的，硫氰酸盐毒性较小，作为化学需氧量中的一种物质，在国内以 COD 的形式限制排放。目前，国内还没有单独的硫氰酸盐排放标准，但国外已有排放标准（俄罗斯饮用水标准中，SCN^- 与氰均为 0.1 mg/L）。硫氰酸盐对环境和生产的影响主要有：

（1）水体中的 SCN^- 在紫外线辐射、某些重金属离子或氧化物存在下，可分解释放出 CN^-，造成二次污染；

（2）在氰化流程回路中硫氰酸盐的持续存在，导致“结垢”，最终降低浸出活性和氰化指标。

黄金工业外排氰化废水中硫氰酸盐的质量浓度与矿石含硫量及硫化矿物的种类有关，最高可达 60 g/L。由于在环境监测时氰化废水中的硫氰酸盐表现为化学需氧量（COD），因此硫氰酸盐可视为黄金工业特征 COD。

60.1.2.2 硫氰酸及其盐类的毒性

硫氰酸毒性小，比其他酸在酯类中的溶解度大，因此对细菌的作用强，在胃酸中痕量的硫氰酸可确保杀菌效果。微量的硫氰酸广泛地存在于动、植物中，在唾液中质量浓度为 0.017 ~0.217 mg/L，在尿液中质量浓度为 0 ~0.006 mg/L。无机硫氰酸盐与氰酸盐不同，其毒性小，危险性也小，它在机体中分解可生成硫氰酸但并不生成氰离子。近几年国外报道，硫氰酸盐在水中可被某种重金属离子所分解，产生氰化物，而且硫氰酸盐在人体中的积累会阻碍人体甲状腺激素的合成，引起甲状腺机能不足症，故外排废水中硫氰酸盐含量高时，也应考虑处理措施，尤其是不能作饮用水。

60.1.3 含砷废水

据初步统计，中国含砷的金矿石储量近 8 千万吨。随着含砷金矿石的开发，砷的环境污染日趋严重。

砷是剧毒物质之一。含砷的废气、废水和废渣，造成对大气、水质和土壤的污染，危及人

类和生物的安全,严重地影响生态平衡。

砷及砷的硫化物都有毒,砷的氧化物、盐类、有机砷化物具有较强的毒性。三价砷的毒性大于五价砷的毒性,口服中毒剂量为0.01 ~0.05 g,异常敏感的砷中毒剂量为0.01 g,致死剂量0.06 ~0.2 g。砷是一种细胞原浆毒物,对人体内酶蛋白中的巯基有特殊的亲和力,可使酶失去活力,影响细胞正常代谢,导致细胞死亡;还可作用于神经系统,使动物神经机能紊乱;作用于血管时,使血管扩张;血管壁渗透性增高。通过呼吸道进入人体储存于肝、肾、皮肤、毛发、指甲内,中毒症状为口腔炎、食欲不振、恶心、呕吐、便秘、腹泻、肝脏损害,导致皮肤发生皮疹,指甲干燥易脆,出现白色横纹,手掌、脚掌出现角质增生,引起鼻炎、喉炎,头昏头痛,四肢酸痛,头发脱落,严重时肝硬化及皮肤癌病症。化验检查可见贫血,肝功能异常,尿液、毛发和指甲中含砷提高。据有关资料介绍,土壤中砷的含量达0.36%时,造成农作物减产,甚至颗粒不收。水体中含砷对水生物危害极大,砷在水生物体中富集,人和动物食用之后,害处很大,严重时产生砷中毒。

60.2　固体废弃物对环境的影响

固体废物是危害环境的四大公害之一,不处理或处理不达标就会对环境构成危害。鉴于黄金工业的生产特点,其固体废弃物主要危害为破坏生态环境,造成大气、水、景观环境污染。

黄金工业固体废物常常占据大面积的地表土地,包括山林和耕地,加剧了水土流失,引起生物链的不良反应、动物种群的迁移,导致大面积的地表变态,也引起了小区域的气候变异。某些矿区绿山变成了石山、秃山,水土流失逐年加剧。规模较大的废石堆在风力、水力、重力等自然力的作用下,容易引起滑坡、塌落,水量大时易导致泥石流的发生。生态环境的破坏,使植物、动物的物种减少。可见,危害之一就是对脆弱的生态环境造成难以恢复的破坏。

废石中硫化物的分解,会释放二氧化硫等有害气体。特别是选矿厂的尾矿库,其干滩和服务期满的库区是大气中TSP的主要污染源。选矿药剂分解产生的气体,矿中的氰化物及其分解物,会释放至大气中。因此,固体废物的堆放,也会导致空气污染。

黄金工业的固体废物产生的水污染有两大类:(1)采矿废石由于风化、自然降水淋溶而使有毒有害(如Cu、Pb、As等)物质进入水系引起的污染;(2)选矿的尾矿对地面水和地下水造成的污染。一般情况下,前一类污染是重金属、悬浮物、硫化物等对地面水导致的微污染。后一类污染可细分为两种情况:一种是排放浮选尾矿时产生的水污染,污染物主要是选矿药剂和重金属、无机物等,经尾矿库净化后危害较轻;另一种是排放氰化尾矿时引起的水污染,污染物是氰化物和重金属,危害较重,是黄金工业发生的污染事故的起因之一。因为氰化尾矿这种固体废物一般情况下呈碱性,氰化物含量较高,可活化重金属,随自然降水即可渗入地表浅水层污染地下水,又可排入河流污染地面水。地表径流运动将重金属迁移,迅速进入江河湖泊,是导致地面水污染的重要途径。

庞大的废石场、废石堆、尾矿库、渣场是20世纪矿山生产留下的标志之一。这些固体废物不仅看起来荒凉、贫瘠,影响自然景观,而且堆放不合理、稳定性差的废物堆,还会有滑坡、坍塌等危害出现。

60.3 大气污染物对环境的影响

60.3.1 对人体健康的危害

大气污染物侵入人体主要有表面接触、食入含污染物的食物和水、吸入被污染的空气三种途径;其中,以第三条途径最为重要。大气污染物对人体健康的危害主要表现为呼吸道疾病。在高浓度污染物下,可造成急性中毒。长期接触低浓度的污染物,会引起支气管炎、支气管哮喘、肺气肿和肺癌等病症。

60.3.1.1 粉尘

粉尘的危害不仅取决于它的暴露程度,还取决于它的组成成分、理化性质、粒径和生物活性等。

粉尘的成分和理化性质是对人体危害的主要因素。有毒的金属粉尘和非金属粉尘(铬、锰、镉、铅、汞、砷等)进入人体后,会引起中毒以至死亡。例如:吸入铬尘能引起鼻中隔溃疡和穿孔,肺癌发病率增加;吸入锰尘会引起中毒性肺炎。无毒性粉尘对人体亦有害。例如:含有游离二氧化硅的粉尘吸入后,在肺内沉积,能引起纤维性病变,使肺组织逐渐硬化,严重损害呼吸功能,发生“矽肺”病。

粉尘的粒径大小是危害人体健康的另一重要因素,主要表现在两个方面:

(1) 粒径愈小,愈不容易沉降,长期漂浮在空气中容易被吸入体内,并且容易深入肺部。一般粒径在 100 μm 以上的尘粒会很快在大气中沉降;粒径在 10 μm 以上的尘粒可以滞留在呼吸道中;粒径在 5 ~ 10 μm 的尘粒大部分会在呼吸道沉积,被分泌的黏液吸附,可以随痰排出;粒径小于 5μm 的微粒能深入肺部,引起各种尘肺病。

(2) 粒径愈小,粉尘比表面积愈大,物理、化学活性愈高,加剧了生理效应的发生和发展。此外,尘粒的表面可以吸附空气中的各种有害气体及其他污染物,而成为它们的载体,如可以承载强致癌物质苯并芘及细菌等。特别是含有金属的飘尘,能促进大气中的各种化学反应,形成二次污染。

60.3.1.2 二氧化硫

SO_2 为一种无色的中等强度刺激性气体。在低浓度下,SO_2 主要影响是造成呼吸道腔缩小,最初呼吸加快,每次呼吸量减少;在浓度较高时,喉头感觉异常,并出现咳嗽、喷嚏、咯痰、声哑、胸闷、呼吸困难、呼吸道红肿等症状,造成支气管炎、哮喘病,严重的可以引起肺气肿,甚至死亡。一般认为,空气中 SO_2 在 0.5×10^{-6} 以上,对人体健康已有某种潜在性影响,$(1\sim3)\times10^{-6}$ 时多数人开始受到刺激,在 $(400\sim500)\times10^{-6}$ 时人会出现溃疡和肺水肿直至窒息死亡。

60.3.1.3 氮氧化物

污染环境的氮氧化物(NO_x),主要是 NO 和 NO_2。NO 是无色、无刺激、不活泼的气体,在阳光照射下,并有 C_mH_n 存在时,能被迅速氧化为 NO_2。NO_2 在阳光照射下,又会分解为 NO 和 O。所以,大气中 NO、NO_2、N_2O、N_2O_3、N_2O_5 等自成一个循环系统,而统称为 NO_x。NO 对生物的危害尚不很清楚,经动物实验认为,其毒性仅为 NO_2 的 1/5。

NO_2 是棕红色气体,对呼吸器官有强烈的刺激作用,能引起急性哮喘病。试验证明,

NO_2 会迅速破坏肺细胞，可能是肺气肿和肺癌的一种病因。在大气环境中，NO_2 除与 C_mH_n 反应生成光化学烟雾外，同时也能与 SO_2、CO 等污染物并存。在这种情况下，将加剧 NO_2 的危害。

60.3.1.4　臭氧

产生光化学烟雾时生成的臭氧（O_3）有特殊臭味，是已知的最强氧化剂。研究表明，空气中臭氧浓度在 0.012×10^{-6} 时，能导致人皮肤刺痒，眼睛、鼻咽、呼吸道受刺激，肺功能受影响，引起咳嗽、气短和胸痛等症状；空气中臭氧浓度提高到 0.05×10^{-6}，入院就医人数平均上升 7% ~10%。其原因在于臭氧作为强氧化剂，几乎能与任何生物组织反应。当臭氧被吸入呼吸道时，就会与呼吸道中的细胞、流体和组织很快反应，导致肺功能减弱和组织损伤。对那些患有气喘病、肺气肿和慢性支气管炎的人来说，臭氧的危害更为明显。

60.3.1.5　温室气体排放

减少温室气体排放量问题，是全球面临的一个重大挑战。在矿石开采中，广泛使用的石化燃料最常见的是柴油；温室气体排放量与产金量、矿石处理量之间有一个合理的比例关系。遗憾的是，大多数矿山企业在可持续发展报告中，没有报告温室气体排放量，但温室气体排放量可根据所有收集到数据的平均值来估算。

60.3.1.6　大气污染与疾病

大气污染对人体健康的影响，就其影响缓急，可分为急性和慢性两个方面。

当大气出现严重污染时，对人体就表现出急性影响。这种急性影响，有些是以某种或某些毒物急性中毒形式表现出来，另一些情况则是使原呼吸系统疾病和心脏病患者的病情得到恶化，进而加速这些患者死亡的间接影响。

除了高浓度的大气污染对人体健康的急性毒害作用以外，低浓度的城市大气污染对人体的长期作用及远期效应也不容忽视。这种空气污染对人体健康的影响，虽不如急性影响那样显而易见，但其影响面广、受影响的人数多。很多调查研究证明，主要以二氧化硫和飘尘为指标的大气污染与慢性呼吸疾病有密切关系，疾病率随大气污染程度增加而增加。

60.3.2　对植物的危害

60.3.2.1　二氧化硫危害

二氧化硫对作物的危害多发生在生理功能旺盛的成熟叶上，而对刚吐露出来的未成熟的幼叶和生理功能活动衰老的老叶则不易受害，这是因为生理活动旺盛的成熟叶气孔开得最大，二氧化硫主要又是通过气孔侵入的缘故。果树等双叶子植物，受害叶片多在叶脉间出现白色或褐色“烟斑”，逐渐枯萎造成早期落叶。单叶子植物的水稻，受到急性危害时，叶片萎蔫，稻叶变成淡绿色或灰绿色，有时叶面出现芝麻般白色斑点，随后全叶褪成白色；受慢性危害时，从叶尖沿着叶缘变成褐色，或在叶脉间出现擦伤般的长条状褐色斑纹。小麦受害时，叶子变成淡褐色；麦芒对二氧化硫最为敏感，很低浓度的二氧化硫就能使麦芒变成白色。因为二氧化硫主要从气孔侵入植物，所以危害也主要从气孔周围的细胞开始，逐渐扩大到其他部分，受害的细胞叶绿体被破坏，组织脱水坏死，在形态上成为许多褐色的斑点。对植物的伤害起始于细胞膜，改变膜的通透性，使之受害；其中，最初受害的部位是光合作用最活跃的栅栏组织细胞的细胞膜，然后是海绵组织的细胞膜受到伤害，随之叶绿体和叶绿素相继破

坏。与此同时,细胞质分离,组织脱水、枯萎、死亡,最后导致叶表面受害,形成许多褪色斑点。

二氧化硫对植物的危害程度还因植物所处的发育时期不同而异。小麦、水稻在开花前后受害较重,果树也在开花期最为敏感。

不同种类的作物对二氧化硫的抗性是不同的,大豆、向日葵、南瓜、棉花、水稻、麦类、萝卜等抗性较弱,而马铃薯、洋葱、黄瓜、玉米等抗性则比较强,果树中的桃、柿、葡萄、梨、梅、枇杷、柑橘等,它们的抗性则顺序增强。

60.3.2.2 污染物的复合危害

大气污染对作物的危害,往往是两种以上气体污染物造成的,两种或多种污染物所造成的危害称复合危害。应该注意,某些污染物同时存在时,会产生协同作用。例如:二氧化硫与光化学氧化剂中主要成分臭氧同时存在时,在一定浓度范围内有增效作用;二氧化硫和二氧化氮共存在时对各种蔬菜也有明显增效作用。但是,有些污染物(如二氧化硫和硫化氢)在一起时就没有明显的增效作用。还应注意,污染物在粮食或蔬菜等食用作物体内可能残留,从而影响健康。

60.3.3 对器物的危害

大气污染物对金属制品、油漆涂料、皮革制品、纸制品、纺织品、橡胶制品和建筑物等的损害也是严重的。这种损害包括玷污性损害和化学性损害两个方面:玷污性损害是尘、烟等粒子落在器物上面造成的,有的可以清扫冲洗除去,有的很难除去,如煤油中的焦油等;化学性损害是由于污染物的化学作用,使器物腐蚀变质。例如:SO_2 及其生成的酸雾、酸滴等,能使金属表面产生严重的腐蚀,使纸制品、纺织品、皮革制品等腐蚀破碎,使金属涂料变质,降低其保护效果。涂料与 SO_2、H_2S 等接触,能化合成硫化铅,可使白铁皮屋顶变成黑屋顶,使油画等美术作品失去艺术价值。光化学烟雾中的臭氧能使一般橡胶制品迅速老化脆裂。

60.4 噪声的危害

60.4.1 噪声对人体的危害

60.4.1.1 噪声对听力的损伤

噪声对人体最直接的危害是听力损伤。矿山设备及各生产工序大多数属高噪声源,人们在进入强噪声环境时,暴露一段时间,会感到双耳难受,甚至会出现头痛等感觉。离开噪声环境到安静的场所休息一段时间,听力就会逐渐恢复正常。这种现象叫做暂时性听阈偏移,又称听觉疲劳。但是,如果人们长期在强噪声环境下工作,听觉疲劳不能得到及时恢复,且内耳器官会发生器质性病变,即形成永久性听阈偏移,又称噪声性耳聋。若人突然暴露于极其强烈的噪声环境中,听觉器官会发生急剧外伤,引起鼓膜破裂出血,可能使人耳完全失去听力,即出现爆震性耳聋。

据统计,噪声级在 80 dB(A)以下,可保证长期工作不致耳聋;在 90 dB(A)条件下,只能保证 80% 的人不致耳聋;即使在 85 dB(A)条件下,也会有 10% 的人可能产生噪声性耳聋。在爆炸性、突发性、冲击波等高噪声(大于 150 dB(A))的袭击下,听觉器官将发生急性外伤、鼓膜破裂出血,形成爆震性耳聋。噪声级别达到 165 dB(A)动物就会死亡,达到 175 dB(A)人就会丧

命。有研究表明,噪声污染是引起老年性耳聋的一个重要原因。

60.4.1.2　噪声能诱发多种疾病

因为噪声通过听觉器官作用于大脑中枢神经系统,以致影响到全身各个器官,故噪声除对人的听力造成损伤外,还会给人体其他系统带来危害。由于噪声的作用,会产生头痛、脑胀、耳鸣、失眠、全身疲乏无力以及记忆力减退等神经衰弱症状。长期在高噪声环境下工作的人与低噪声环境下的情况相比,高血压、动脉硬化和冠心病的发病率要高2~3倍。可见,噪声会导致心血管系统疾病。噪声也可导致消化系统功能紊乱,引起消化不良、食欲不振、恶心呕吐,使肠胃病和溃疡病发病率升高。此外,噪声对视觉器官、内分泌机能及胎儿的正常发育等方面也会产生一定影响。

60.4.2　噪声对动物的影响

噪声能对动物的听觉器官、视觉器官、内脏器官及中枢神经系统造成病理性变化。噪声对动物的行为有一定的影响,可使动物失去行为控制能力,出现烦躁不安、失去常态等现象。强噪声会引起动物死亡。鸟类在噪声中会出现羽毛脱落,影响产卵率等。

61 黄金工业含氰废水治理

61.1 概述

61.1.1 含氰废水

61.1.1.1 含氰废水来源

自1887年以来，氰化法提取金银由于回收率高、对矿石适应性强、工艺操作简单、生产成本低、能就地产金等优点，在黄金矿山得到广泛应用。目前，世界黄金产量的80%是采用氰化提金技术获得，虽然氰化物有剧毒，但至今还没有一种适宜的浸金溶剂能够代替，因此，在黄金生产领域，氰化提金工艺在未来几十年内仍将占据主导地位。黄金工业含氰废水是采用氰化工艺提金后产生的废水，主要含有氰化物、硫氰化物和重金属，需处理达标后才能排放，或处理到不影响氰化浸出后全部循环使用。

氰化厂产生的含氰废弃物不仅包括含氰化物的废水（澄清的贫液、氰尾液、滤液以及澄清水），还包括含氰化物的废矿浆（氰尾或称尾矿浆）以及含氰化物的废渣（氰渣、堆浸废渣）。对于一个氰化厂来说，需进行处理的很可能是三者之一，如果既有水又有矿浆，一般是把水混入矿浆中一起处理，如果处理废渣，那么一般采用向废渣中循环喷淋含处理药剂溶液的方法破坏废渣中的氰化物，直到渗出液氰化物达标为止。可见，通常所说的处理含氰废水还包括处理废矿浆和废渣。

61.1.1.2 含氰废水分类

由于矿石性质的不同，采用的氰化提金方法和工艺也不同，其产生的含氰废水中氰化物的质量浓度差别很大。因此，根据氰化物的质量浓度，可将含氰废水分为高质量浓度、中等质量浓度、低质量浓度三大类；根据采用的提金方法和生产工艺，大致还可以将含氰废水分为七种，见表61-1。

表61-1 氰化厂含氰废水分类

提金原料	提金方法	废水或含氰物料	分 类	废水主要组成/mg·L^{-1}			
				CN^-	SCN^-	Cu	Zn
金精矿	锌粉置换	贫 液	高质量浓度	500～2300	600～2800	300～1500	50～300
	炭浆法	氰尾澄清水或滤液	高质量浓度	500～1500	600～1500	300～1000	△
	贵液电积	贫 液	高质量浓度				△

续表 61-1

提金原料	提金方法	废水或含氰物料	分 类	废水主要组成/mg·L^{-1}			
				CN^-	SCN^-	Cu	Zn
原矿或焙渣	锌粉置换	氰尾及部分贫液	中质量浓度	70~500	50~350	10~200	50~200
	炭浆法	氰尾	低质量浓度	50~350	30~300	10~150	△
	树脂矿浆法	氰尾	低质量浓度	约 250			△
低品位矿或尾矿	堆浸炭吸附	贫液、废渣	低质量浓度	10~100	约 1500	约 100	△

注：1. 由于废水组成与矿石中矿物组成和性质密切相关，数据为通常情况下的质量浓度范围，仅供参考。

2. △表示锌质量浓度取决于矿石。

61.1.1.3 含氰废水中的污染物

氰化工艺产生的含氰废水中主要污染物为氰化物、硫氰化物和重金属。氰化物分为简单氰化物和络合氰化物两种，简单氰化物包括 CN^-、HCN、碱金属氰化物和其他金属氰化物[$Zn(CN)_4^{2-}$、$Cd(CN)_4^{2-}$、$Pb(CN)_4^{2-}$ 等]。络合氰化物有多种分子式，但碱金属－金属氰化络合物通常用 $A_yM(CN)_x$ 来表示，式中 A 代表碱金属，M 代表重金属（低价和高价的铁离子、镉、铜、镍、锌、银、钴或其他），y 代表金属原子的数目，x 代表氰基的数目。碱金属的氰络物复盐溶于水，重金属的氰络物复盐不溶于水，但溶于碱溶液。常见的重、贵金属氰络物及其复盐的性质见表 61-2。

表 61-2 常见重、贵金属氰络物及其复盐的性质

中心离子	金属氰化物		金属氰络物及其稳定常数							金属络合物复盐（K^+ 或 Na^+ 盐）
	分子式	溶度积	络合物离子式	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$	$lg\beta_3$	$lg\beta_4$	$lg\beta_5$	$lg\beta_6$	
Au^+	AuCN		$Au(CN)_2^-$		38.3					$KAu(CN)_2$
Au^{3+}			$Au(CN)_4^-$				56			$KAu(CN)_4$
Ag^+	AgCN	1.4×10^{-16}	$Ag(CN)_2^-$		21.1	21.7	20.6			$KAg(CN)_2$
Cu^+	CuCN	3.2×10^{-20}	$Cu(CN)_4^{3-}$		24.0	28.59	30.30			$KCu(CN)_2$
Pb^{2+}	$Pb(CN)_2$		$Pb(CN)_4^{2-}$				10.3			$K_2Pb(CN)_4$
Ni^{2+}	$Ni(CN)_2$	3×10^{-23}	$Ni(CN)_4^{2-}$				30.3			$K_2Ni(CN)_4$
Zn^{2+}	$Zn(CN)_2$	2.6×10^{-13}	$Zn(CN)_4^{2-}$		11.0	16.0	19.6			$K_2Zn(CN)_4$
Fe^{2+}	$Fe(CN)_2$		$Fe(CN)_6^{4-}$						36.9	$K_4Fe(CN)_6$
Fe^{3+}			$Fe(CN)_6^{3-}$						43.9	$K_3Fe(CN)_6$
Co^{2+}			$Co(CN)_6^{4+}$						19.1	$K_4Co(CN)_6$
Co^{3+}			$Co(CN)_6^{3+}$						17.7	$K_3Co(CN)_6$
Hg^{2+}			$Hg(CN)_4^{2-}$	18	34.7	38.5	41.5			$K_2Hg(CN)_4$
Cd^{2+}			$Cd(CN)_4^{2-}$	5.48	10.60	15.23	18.78			$K_2Cd(CN)_4$

硫氰酸盐是氰化过程中矿物中的硫与氰化物的反应产物。硫氰化物是影响水质中 COD 指标的一种化学物质，硫氰酸盐高时，含氰废水中 COD 值就高。

除此之外，对于含砷、碲氰化浸出困难的难处理金矿，氰化废水中还含有砷、碲等污染物。

61.1.2 排放标准和相关环境质量标准

61.1.2.1 污染物分类及其执行标准

按照《污水综合排放标准》(GB 8978—1996),将排放的污染物按其性质及控制方式分为两类。

第一类污染物是指能在环境或动植物体内蓄积,对人体健康产生长远不良影响者。此类污染物不分行业和污水排放方式,也不分受纳水体的功能类别,一律在车间处理设施排出口取样。这类污染物有汞、镉、铬、砷、铅、镍、银和苯并(*a*)芘。

第二类污染物指其长远影响小于第一类的污染物质,在排污单位排出口(总)取样。第二类污染物有 pH 值、色度、悬浮物(SS)、生化需氧量(BOD_5)、化学需氧量(COD_{Cr})、石油类、动植物油、挥发酚、总氰化合物、硫化物、氨氮、氟化物、磷酸盐(以 P 计)、甲醛、苯胺类、硝基苯类、阴离子合成洗涤剂(LAS)、总铜、总锌、总锰等。

黄金工业含氰废水中的硫氰酸盐在 GB 8978—1996 中没有进行单独限制,表现为化学需氧量(COD_{Cr}),并以 COD_{Cr}的形式进行限制。

黄金工业含氰废水中污染物的排放执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)。但是,国家规定在执行上,地方环境标准优先于国家环境标准。即有地方环境标准的执行地方环境标准,没有地方环境标准的执行国家环境标准。

61.1.2.2 GB 8978—1996 中污染物限值

《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)按照污水排放去向,分年份规定了 69 种水污染物最高允许排放浓度及部分行业最高允许排放量。标准规定排入 GB 3838 Ⅲ类水域(划定的保护区和游泳区除外)和排入 GB 3097 二类海域的污水,执行一级标准。排入 GB 3838 Ⅳ、Ⅴ类水域和排入 GB 3097 三类海域的污水,执行二级标准。排入设置二级污水处理厂的城镇排水系统的污水,执行三级标准。GB 3838 Ⅰ、Ⅱ水域和 Ⅲ类水域中划定的保护区,GB 3097 中一类海域,禁止新建排污口,现有排污口应按水体功能要求,实行污染物总量控制,以保证受纳水体水质符合规定用途的水质标准。

第一类污染物排放限值详见表 61-3。

表 61-3 第一类污染物最高允许排放浓度 (mg/L)

序 号	污 染 物	最高允许排放浓度
1	总 汞	0.05
2	烷基汞	不得检出
3	总 镉	0.1
4	总 铬	1.5
5	六价铬	0.5
6	总 砷	0.5
7	总 铅	1.0
8	总 镍	1.0
9	苯并(*a*)芘	0.00003
10	总 铍	0.005
11	总 银	0.5
12	总 α 放射性	1 Bq/L
13	总 β 放射性	10 Bq/L

第二类污染物排放限值详见表61-4。

表61-4　第二类污染物最高允许排放浓度(1998年1月1日后建设的单位)　　(mg/L)

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
1	pH(无量纲)	一切排污单位	6~9	6~9	6~9
2	色度(稀释倍数)	其他排污单位	50	80	—
3	悬浮物(SS)	脉金选矿	70	150	400
4	五日生化需氧量(BOD_5)	其他排污单位	20	30	300
5	化学需氧量(COD)	其他排污单位	100	150	500
6	石油类	一切排污单位	5	10	20
7	动植物油	一切排污单位	10	15	100
8	挥发酚	一切排污单位	0.5	0.5	2.0
9	总氰化合物	其他排污单位	0.5	0.5	1.0
10	硫化物	一切排污单位	1.0	1.0	1.0
11	氨氮	其他排污单位	15	25	—
12	氟化物	其他排污单位	10	10	20
		低氟地区(水体含氟量小于0.5 mg/L)	10	20	30
13	磷酸盐(以P计)	一切排污单位	0.5	1.0	—
14	甲　醛	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
15	苯胺类	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
16	硝基苯类	一切排污单位	2.0	3.0	5.0
17	阴离子表面活性剂(LAS)	其他排污单位	5.0	10	20
18	总　铜	一切排污单位	0.5	1.0	2.0
19	总　锌	一切排污单位	2.0	5.0	5.0
20	总　锰	其他排污单位	2.0	2.0	5.0

61.1.2.3　其他相关环境质量标准

A　《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)

GB 3838—2002依据地表水水域环境功能和保护目标,按功能高低一次划分为五类,各类地表水环境质量标准基本项目标准限值详见表61-5。

表61-5　地表水环境质量标准基本项目标准限值　　(mg/L)

序号	项　目	分　类				
		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
1	水温/℃	人为造成的环境水温变化应限制在: 周平均最大温升不大于1 周平均最大温降不大于2				
2	pH(无量纲)	6~9				
3	溶解氧　≥	饱和率90%或7.5	6	5	3	2
4	高锰酸盐指数　≤	2	4	6	10	15

续表61-5

序号	项目		分类				
			Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
5	化学需氧量(COD)	≤	15	15	20	30	40
6	五日生化需氧量(BOD_5)	≤	3	3	4	6	10
7	氨氮(NH_3-N)	≤	0.15	0.5	1.0	1.5	2.0
8	总磷(以P计)	≤	0.02 (库、湖0.01)	0.1 (库、湖0.025)	0.2 (库、湖0.05)	0.3 (库、湖0.1)	0.4 (库、湖0.2)
9	总氮(库、湖,以N计)	≤	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
10	铜	≤	0.01	1.0	1.0	1.0	1.0
11	锌	≤	0.05	1.0	1.0	2.0	2.0
12	氟化物(以F计)	≤	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
13	硒	≤	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
14	砷	≤	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
15	汞	≤	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001
16	镉	≤	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
17	铬(六价)	≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
18	铅	≤	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1
19	氰化物	≤	0.005	0.05	0.2	0.2	0.2
20	挥发酚	≤	0.002	0.002	0.005	0.01	0.1
21	石油类	≤	0.05	0.05	0.05	0.5	1.0
22	阴离子表面活性剂	≤	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
23	硫化物	≤	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
24	粪大肠菌群/个·L^{-1}	≤	200	2000	10000	20000	40000

B 《渔业水质标准》(GB 11607—1989)

渔业水域的水质,应符合渔业水质标准,详见表61-6。

表61-6 渔业水质标准(摘录) (mg/L)

序号	项目	标准值
1	色、臭、味	不得使鱼、虾、贝、藻类带有异色、异臭、异味
2	漂浮物质	水面不出现明显油膜或浮沫
3	悬浮物质	人为增加的量不得超过10,而且悬浮物质沉积于底部后,不得对鱼、虾、贝类产生有害的影响
4	pH	淡水6.5~8.5,海水7.0~8.5
5	溶解氧	连续24 h中,16 h以上必须大于5,其余任何时候不得低于3,对于鲑科鱼类栖息水域冰封期其余任何时候不得低于4
6	生化需氧量(5 d,20℃)	不超过5,冰封期不超过3
7	总大肠菌群	不超过5000个/L(贝类养殖水质不超过500个/L)
8	汞	≤0.0005

续表 61-6

序号	项　目	标 准 值
9	镉	≤0.005
10	铅	≤0.05
11	铬	≤0.1
12	铜	≤0.01
13	锌	≤0.1
14	镍	≤0.05
15	砷	≤0.05
16	氰化物	≤0.005
17	硫化物	≤0.2
18	氟化物(以 F 计)	≤1
19	非离子氨	≤0.02
20	凯式氮	≤0.05
21	挥发性酚	≤0.005
22	黄磷	≤0.001
23	石油类	≤0.05

C 《农田灌溉水质标准》(GB 5084—1992)

农田灌溉水质必须符合 GB 5084—92 要求,详见表 61-7。

表 61-7 农田灌溉水质标准(摘录) (mg/L)

序　号	项　目		作物分类		
			水　作	旱　作	蔬　菜
1	生化需氧量(BOD_5)	≤	80	150	80
2	化学需氧量(COD_{Cr})	≤	200	300	150
3	悬浮物	≤	150	200	100
4	阴离子表面活性剂(LAS)	≤	5.0	8.0	5.0
5	凯式氮	≤	12	30	30
6	总磷(以 P 计)	≤	5.0	10	10
7	水温/℃	≤	35		
8	pH 值	≤	5.5~8.5		
9	全盐量	≤	1000(非盐碱土地区)2000(盐碱土地区)有条件地区可适当放宽		
10	氯化物	≤	250		
11	硫化物	≤	1.0		
12	总汞	≤	0.001		
13	总镉	≤	0.005		
14	总砷	≤	0.05	0.1	0.05
15	铬(六价)	≤	0.1		

续表61-7

序号	项目		作物分类		
			水作	旱作	蔬菜
16	总铅	≤	0.1		
17	总铜	≤	1.0		
18	总锌	≤	2.0		
19	总硒	≤	0.02		
20	氟化物	≤	2.0(高氟区),3.0(一般地区)		
21	氰化物	≤	0.5		
22	石油类	≤	5.0	10	1.0
23	挥发酚	≤	1.0		
28	粪大肠菌群数/个·L^{-1}	≤	10000		

D 《地下水质量标准》(GB 14848—1993)

依据中国地下水水质现状、人体健康基准值及地下水质量保护目标,并参照了生活饮用水、工业用水水质要求,将地下水质量划分为五类。地下水质量分类指标详见表61-8。

表61-8 地下水质量分类指标 (mg/L)

序号	项目	分类				
		Ⅰ类	Ⅱ类	Ⅲ类	Ⅳ类	Ⅴ类
1	色 (度)	≤5	≤5	≤15	≤25	>25
2	臭和味	无	无	无	无	有
3	浑浊度 (度)	≤3	≤3	≤3	≤10	>10
4	肉眼可见物	无	无	无	无	有
5	pH值	6.5~8.5			5.5~6.5,8.5~9	<5.5,>9
6	总硬度(以$CaCO_3$,计)	≤150	≤300	≤450	≤550	>550
7	溶解性总固体	≤300	≤500	≤1000	≤2000	>2000
8	硫酸盐	≤50	≤150	≤250	≤350	>350
9	氯化物	≤50	≤150	≤250	≤350	>350
10	铁(Fe)	≤0.1	≤0.2	≤0.3	≤1.5	>1.5
11	锰(Mn)	≤0.05	≤0.05	≤0.1	≤1.0	>1.0
12	铜(Cu)	≤0.01	≤0.05	≤1.0	≤1.5	>1.5
13	锌(Zn)	≤0.05	≤0.5	≤1.0	≤5.0	>5.0
14	钼(Mo)	≤0.001	≤0.01	≤0.1	≤0.5	>0.5
15	钴(Co)	≤0.005	≤0.05	≤0.05	≤1.0	>1.0
16	挥发性酚类(以苯酚计)	≤0.001	≤0.001	≤0.002	≤0.01	>0.01
17	阴离子合成洗涤剂	不得检出	≤0.1	≤0.3	≤0.3	>0.3
18	高锰酸盐指数	≤1.0	≤2.0	≤3.0	≤10	>10
19	硝酸盐(以N计)	≤2.0	≤5.0	≤20	≤30	>30

续表 61-8

序号	项　　目	分　类				
		Ⅰ类	Ⅱ类	Ⅲ类	Ⅳ类	Ⅴ类
20	亚硝酸盐(以 N 计)	≤0.001	≤0.01	≤0.02	≤0.1	>0.1
21	氨氮(NH_3-N)	≤0.02	≤0.02	≤0.2	≤0.5	>0.5
22	氟化物	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤2.0	>2.0
23	碘化物	≤0.1	≤0.1	≤0.2	≤1.0	>1.0
24	氰化物	≤0.001	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
25	汞(Hg)	≤0.00005	≤0.0005	≤0.001	≤0.001	>0.001
26	砷(As)	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.05	>0.05
27	硒(Se)	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.1	>0.1
28	镉(Cd)	≤0.0001	≤0.001	≤0.01	≤0.01	>0.01
29	铬(六价)(Cr^{6+})	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
30	铅(Pb)	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
31	铍(Be)	≤0.00002	≤0.0001	≤0.0002	≤0.001	>0.001
32	钡(Ba)	≤0.01	≤0.1	≤1.0	≤4.0	>4.0
33	镍(Ni)	≤0.005	≤0.05	≤0.05	≤0.1	>0.1
34	滴滴涕/μg·L^{-1}	不得检出	≤0.005	≤1.0	≤1.0	>1.0
35	六六六/μg·L^{-1}	≤0.005	≤0.05	≤5.0	≤5.0	>5.0
36	总大肠菌群/个·L^{-1}	≤3.0	≤3.0	≤3.0	≤100	>100
37	细菌总数/个·mL^{-1}	≤100	≤100	≤100	≤1000	>1000
38	总 α 放射性/Bq·L^{-1}	≤0.1	≤0.1	≤0.1	>0.1	>0.1
39	总 β 放射性/Bq·L^{-1}	≤0.1	≤1.0	≤1.0	>1.0	>1.0

61.1.3 含氰废水处理方法简介

含氰废水处理方法较多,根据废水组成、性质的不同,尤其是废水中含氰质量浓度的不同,采用的处理方法也不同。根据处理后氰化物的产物来分类,可分为三大类型,即破坏氰化物的方法、转化氰化物为低毒物的方法和回收氰化物的方法。破坏氰化物的方法一般用于氰化物的深度处理、低质量浓度含氰废水处理和达标排放的含氰废水处理,处理方法主要有氯氧化法、二氧化硫-空气法、过氧化氢氧化法、活性炭催化氧化法、臭氧氧化法、电解法、高温分解法、吹脱曝气法、微生物分解法、自然净化法。转化氰化物为低毒物的方法一般也用于氰化物的深度处理,处理方法主要有内电解法、铁盐沉淀法、多硫化物法。回收氰化物的方法一般用于高质量浓度含氰废水中氰化物的回收,处理方法主要有酸化回收法、溶剂萃取法、两步沉淀法、三步沉淀法、乳化液膜法、离子交换法、电渗析法、亚铁盐或锌盐沉淀法、废水或贫液循环法。回收氰化物的方法一般难以使氰化物等污染物处理达标,如果废水外排,后面须采用破坏氰化物的方法进行深度处理,处理达标后才能排放。这些方法中,有些已经用于工业生产,有些还处于实验室研究阶段。其中,锌盐沉淀法和亚铁盐沉淀法,由于存在效果差、产生的废渣难处理、会造成二次污染等缺点,目前基本已被淘汰。中国黄金工

业含氰废水的处理主要采用碱性氯化法、酸化回收法和自然净化法等。近年来，开始采用二氧化硫 - 空气氧化法、过氧化氢氧化法、两步沉淀法、三步沉淀法、溶剂萃取法和废水或贫液循环法。废水或贫液循环法因其可以实现少排或“零排放”，使含氰废水中污染物得到有效减排，在国内得到广泛应用。

61.2 含氰废水的深度处理方法

61.2.1 碱性氯化法

61.2.1.1 碱性氯化法简介

在碱性条件下进行，利用氯的强氧化性氧化废水中的氰化物，使其分解成低毒物或无毒物的方法叫做碱性氯化法，简称碱氯法。根据碱氯法所使用的药剂，又可以把碱氯法细分为液氯法、漂白粉法、二氧化氯法、电解法等多种。碱氯法是一种简单易行、成熟有效的方法。其首次应用是 1973 年，在加拿大西方矿业公司（Western Mines Ltd）的迈拉伏尔斯作业厂（Myra Falls Operation）采用此方法处理污水。从该方法累积的经验、操作的复杂性、控制基础、设备的可行性及工程的专业知识等方面来说，使用二氧化氯发生器和次氯酸盐处理含氰污水是这种方法的最高发展。而且，用该方法处理含氰污水的主要优点是反应迅速且完全，处理后氰化物较容易达标，药剂来源广等；主要缺陷是成本高，氰化物未被回收，有二次污染等。21 世纪前，该方法在国内外应用较广。有些地区因交通不便而发展的电解法（次氯酸钠法、隔膜电解法、无隔膜电解法）是通过食盐水电解生成氯气（次氯酸钠）和强碱，进行含氰污水的碱氯法处理，或者利用电解槽使含氰废液直接氧化处理，但最后贫液呈碱性，必须经中和才能排放。

在国内，成功地应用了 SMC 型管状内冷次氯酸钠发生器处理电镀含氰污水（CN^- 质量浓度为 10.33 ~ 41.22 mg/L），处理后氰质量浓度降为 0.18 mg/L，脱除率为 99.4%。该设备灵活，占地面积小，操作维护方便，运行安全，残余氯低，电耗少。

61.2.1.2 碱性氯化法反应机理

A 氯与氰化物的反应

氯与氰化物的化学反应视氯加入量不同有两种结果，当控制反应条件尤其是加氯量一定时，氰化物仅被氧化成氰酸盐，称氰化物的局部氰化或不完全氧化。其化学反应式为：

$$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl$$

$$CN^- + ClO^- + H_2O = CNCl + 2OH^-$$

生成的 CNCl 在碱性条件下水解。其化学反应式为：

$$CNCl + 2OH^- = CNO^- + Cl^- + H_2O$$

当加氯量增加时，氰化物首先被氧化为氰酸盐。其化学反应式为：

$$CN^- + ClO^- = CNO^- + Cl^-$$

或

$$CN^- + Cl_2 + 2OH^- = CNO^- + 2Cl^- + H_2O$$

生成的氰酸盐又被氧化为无毒的氮气和碳酸盐，称为氰化物的完全氧化。该反应是在局部氧化的基础上完成的。其化学反应式为：

$$2CNO^- + 3ClO^- + H_2O = 2HCO_3^- + N_2 + 3Cl^-$$

生成的碳酸盐随反应 pH 值不同存在形式也不同，当 pH 值低时以 CO_2 形式逸入空气

中，当 pH 值高时，生成 $CaCO_3$ 沉淀。

综上所述，氯氧化法可把氰化物氧化成两种产物，氧化成氰酸盐时称氰化物的局部氧化，氰酸盐在 pH 值为 6～8 时水解生成氨和碳酸盐。总的化学反应式为：

$$CN^- + ClO^- + 2H_2O = NH_3 + HCO_3^- + Cl^-$$

或

$$CN^- + Cl_2 + 2OH^- + H_2O = NH_3 + HCO_3^- + 2Cl^-$$

该反应理论加氯比为：$m(Cl_2):m(CN^-)=2.73$。

氯将氰化物氧化成氮气和碳酸盐的反应称为氰化物的完全氧化反应。其总的化学反应式为：

$$2CN^- + 5ClO^- + H_2O = 2HCO_3^- + N_2\uparrow + 5Cl^-$$

或

$$2CN^- + 5Cl_2 + 10OH^- = 2HCO_3^- + N_2\uparrow + 10Cl^- + 4H_2O$$

该反应理论加氯比为 $m(Cl_2):m(CN^-)=6.83$，处理 1 kg 氰化物比不完全氧化反应多消耗氯 4.1 kg/kg(CN^-)。

氰化物的不完全氧化和完全氧化的界限并不十分明显，当加氯比刚好满足氰化物不完全氧化需要时，残氰往往不能降低到 0.5 mg/L，因此必须加入过量的氯；此时，氰化物虽降低到 0.5 mg/L，但氰酸盐也被氧化一部分，反应进入了完全氧化阶段。试验表明，当调节反应 pH 值在 6～8.5 范围内实际加氯量比较低，与完全氧化相比可节省氯耗 30% 左右，而且氰化物能够达标，但必须解决 CNCl 逸出问题。

B　氯与硫氰化物的反应

氰化厂废水往往含硫氰化物，有时甚至很高，硫氰化物、氰化物、氰酸盐的还原顺序为：$SCN^- < CN^- < CNO^-$。

利用氯氧化法处理废水时，硫氰化物必然先于氰化物被氧化。在碱性条件下，硫氰化物的氧化分解与氰化物类似，也分为两个阶段，即不完全氧化阶段和完全氰化阶段。不完全氧化阶段的产物是硫酸盐和氰酸盐。其化学反应式为：

$$SCN^- + 4ClO^- = CNCl + SO_4^{2-} + 3Cl^-$$

$$CNCl + 2OH^- = CNO^- + Cl^- + H_2O$$

$$CNO^- + 2H_2O = HCO_3^- + NH_3$$

总的化学反应式为：

$$SCN^- + 4Cl_2 + 10OH^- = HCO_3^- + NH_3 + 8Cl^- + 3H_2O + SO_4^{2-}$$

或

$$SCN^- + 4ClO^- + 2OH^- + H_2O = HCO_3^- + NH_3 + 4Cl^- + SO_4^{2-}$$

加氯比 $m(Cl_2):m(SCN^-)=4.9$，可见硫氰化物不完全氧化耗氯比氰化物不完全氧化时要多。

硫氰酸盐完全氰化生成硫酸盐、碳酸盐和氮，也是在不完全氧化的基础上进行的。总的化学反应式为：

$$2SCN^- + 11ClO^- + 4OH^- = 2HCO_3^- + N_2\uparrow + 2SO_4^{2-} + 11Cl^- + H_2O$$

或

$$2SCN^- + 11Cl_2 + 26OH^- = 2HCO_3^- + N_2\uparrow + 2SO_4^{2-} + 22Cl^- + 12H_2O$$

理论加氯比为 $m(Cl_2):m(SCN^-)=6.73$，与氰化物完全氰化时十分接近。

处理含硫氰化物和氰化物的废水时，如果控制氰化物处于不完全氧化阶段，硫氰化物也处于不完全氧化阶段；如果控制氰化物完全氧化，硫氰化物亦然。这是因为两者的不完全氧

化产物均是氰酸盐。硫氰化物的氧化使总氯耗有很大的增加。

C 氯与其他还原性物质的反应

除硫氰化物外,氰化厂废水中还有硫代硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、亚铜[以 $Cu(CN)_2^-$、$Cu(CN)_3^{2-}$ 形式存在]、亚铁[以 $Fe(CN)_6^{4-}$ 形式存在]等。这些物质也能与氯发生反应,其化学反应式为:

$$S_2O_3^{2-} + 4ClO^- + 2OH^- = 2SO_4^{2-} + 4Cl^- + H_2O$$

$$2Cu^+ + ClO^- + 2OH^- + H_2O = 2Cu(OH)_2\downarrow + Cl^-$$

$$2Fe(CN)_6^{4-} + ClO^- + 2H^+ = 2Fe(CN)_6^{3-} + Cl^- + H_2O$$

理论加氯比分别为:$m(Cl_2):m(S_2O_3^{2-}) = 2.54$,$m(Cl_2):m(Cu^+) = 0.56$,$m(Cl_2):m(Fe^{2+}) = 0.64$,但 $Fe(CN)_6^{4-}$ 一般不会氧化成 $Fe(CN)_6^{3-}$。

另外,如果废水砷浓度较高,砷氧化成高价砷也会消耗氯。其化学反应式为:

$$AsO_3^{3-} + ClO^- = AsO_4^{3-} + Cl^-$$

加氯比 $m(Cl_2):m(AsO_3^{3-}) = 0.95$。

因此,计算氯氧化法的药耗,也应该把这些物质的氧化考虑进去。废水中各种物质被氧化分解的顺序大致为:$S_2O_3^{2-} > SO_3^{2-} > SCN^- > CN^- > Pb(CN)_4^{2-} > Zn(CN)_4^{2-} > Cu(CN)_3^{2-} > Ag(CN)_2^- > Fe(CN)_6^{4-} > Au(CN)_2^-$。其中,$Fe(CN)_6^{4-}$ 的氧化是指它氧化为 $Fe(CN)_6^{3-}$,并不是其配位离子 CN^- 的氧化。$Cu(CN)_3^{2-}$ 的氧化指铜和氰离子均被氧化。

D 废水中重金属的去除

废水中重金属铜、铅、锌、汞及贵金属金、银等均以氰络合物形式存在。在氯氧化法处理过程中,除亚铁、铁的氰化物、金的氰络物未被破坏,其他重金属均被解离出来,并在适当的 pH 值条件下,以沉淀物形式从废水中分离出来。在通常状况下,经过自然沉降的废水中,各种重金属含量均能达到国家规定的工业废水排放标准。

61.2.1.3 氯氧化法药剂消耗量估算

氯氧化法需要氯和石灰两种药剂,氯的消耗可以根据氰化物和硫氰化物完全氧化反应或不完全氧化反应以及其他物质的氧化进行理论估算。

或者说,氯的消耗估算应根据含氰废水中氰化物、硫氰化物、铜和硫代硫酸盐的质量浓度,按上述质量比进行,但需加上反应后余氯的质量浓度,一般可按 0.1 ~ 0.3 kg/m^3 计算。

处理全泥氰化炭浆厂废水(浆)时,硫氰化物、铜和硫代硫酸盐的氯耗均可忽略,总氯耗仅由氰化物(CN^-)质量浓度决定。在反应条件控制好时,氰化厂的实际氯耗可降低到完全氧化理论估算值的 70% ~ 85%,但均大于部分氧化理论氯耗。不同的废水组成,尤其是 SCN^- 质量浓度对节氯效果影响很大。

石灰耗量不太容易估算,它与废水的组成及氯的种类有关。废水中重金属需石灰提供 OH^- 形成沉淀,反应产物为酸性物质的需石灰中和,反应的类型也影响石灰耗量。

当使用漂白粉、漂粉精时不需要石灰,仅使用氯气时需石灰,其耗量根据工业实践约为氯耗量的 2 ~ 2.5 倍。

61.2.1.4 碱性氯化法的二次污染

氯氧化法处理含氰废水过程中,由于操作控制和设备问题,产生剧毒的氯化氰气体;为

了使氰化物降低到 0.5 mg/L，必须加入过量的氯，致使处理后废水中存在余氯；由于加氯尤其是加入漂白粉、漂粉精或次氯酸钠这些含有效氯低但氯离子浓度高的药剂，使外排水中氯离子质量浓度达 0.5 ~ 15 kg/m^3；由于氰酸盐水解生成氨，使外排水中含有一定数量的氨。这就是氯氧化法产生二次污染的四种因素。

A　氯化氰

在用氯氧化氰化物和硫氰化物的过程中，氯化氰是反应的中间产物。这种物质沸点仅 13.6 ℃，在水中溶解度又低，如果反应的 pH 值低于 8.5，氯化氰的分解速度降低，若在敞口反应器中，氯化氰就会释放出来污染操作场所。解决方法有两种：一是提高反应 pH 值大于 9.8；二是采用封闭反应器，使 CNCl 慢慢水解。

B　余氯

为了降低出水氰的质量浓度，必须使废水残余的氯保持一定浓度，称为余氯。根据实践经验，当 CN^- ≤0.5 mg/L 时，余氯至少 50 mg/L。如果废水中含亚铁氰化物，余氯必须更高才能使氰化物达标。因此，有的废水要求余氯在 50 mg/L 以上，但含铁高的废水不适用氯氧化法。余氯高时，废水即使在尾矿库自净一段时间，余氯也不会全部消失。消除余氯的方法有三种：

（1）向废水中加入亚硫酸盐，使余氯还原成氯离子。

（2）用进入尾矿库的其他含还原性物质的废水与余氯反应，使之还原，这种方法使用较多。

（3）尾矿库自然净化，此时余氯主要是在紫外线作用下生成氯气和氯离子，也有少量逸入大气，去除效果受气候影响大，不易反应完全。

因此，在处理废水过程中，一定要把余氯控制在最低限度，以防止污染，减少氯耗。

C　氯离子

氯离子是难与其他常见物质形成难溶沉淀物（银除外）的阴离子，故废水中的氯离子难以通过经济、有效的方法去除。在处理含氰废水过程中，必须加入数倍氰化物的氯量，其产物绝大部分是氯离子。以处理含氰化物 100 mg/L 的废水为例，排水中氯离子质量浓度根据所使用的是液氯、漂白粉、漂粉精和次氯酸盐（电解食盐水产生）分别为 0.5 ~ 1.0 kg/m^3、0.6 ~ 1.5 kg/m^3，0.3 ~ 0.85 kg/m^3、5 ~ 10 kg/m^3。当废水中氰化物质量浓度增加时，氯离子质量浓度成正比增加，尤其是使用含盐电解产生次氯酸钠工艺时，废水中氯离子质量浓度极高。漂白粉因活性氯降低引起加量增加，使废水中氯离子质量浓度增加。废水中氯离子对水利设施有较大腐蚀性，而且不能灌溉农田。

D　氨

氰酸盐水解生成氨（NH_3、NH_4^+）和碳酸盐。水中氨浓度与 pH 值和温度有关，pH 值、温度越高，水中的氨以 NH_3 形式存在的比例越多，毒性也就越大，尤其废水中存在氰化物时，其协同作用使毒性又有所增加。

氰化厂废水处理过程产生的氨数量有限，考虑到逸入大气一部分以及在水中的反应，外排水中氨质量浓度会很低，至今尚未见氨污染的报道。

61.2.1.5　碱性氯化法工艺

A　碱性氯化法设备

a　反应槽

为了使反应物混合均匀，尤其是处理矿浆时，防止矿浆沉淀，反应器均为搅拌槽。当向

反应槽加入氯水、漂白粉、漂粉精、次氯酸钠时，反应槽为敞开式即可，一般不采取特殊的防腐措施。氯水一般加入反应槽中心桶内以利于迅速与废水混合，故中心桶和搅拌器轴应采用防腐措施。反应槽搅拌速度只要满足固体不沉积即可，转速低有利于节电。当氯以气体形式加入反应槽时，应采用全封闭式反应槽，反应废气经排气管导入吸收装置，吸收 CNCl、Cl_2、HCN 后排放。吸收液注入反应槽即可。这种反应槽及配套的废水处理设施要求防腐。

b pH 值调节设备

pH 值调节设备有给料机、制乳槽、搅拌槽（中和槽）、流量计、调节仪表。一套碱性氯化法装置可能只用几种 pH 值调节设备。

直接用石灰乳调节反应 pH 值时，只用给料机即可。其优点是操作方便，劳动强度低，节约水，不必处理石灰渣；缺点是将石灰直接混入废水，石灰不会迅速水解形成 $Ca(OH)_2$，影响 pH 值的调节效果，增大石灰加量，出水 pH 值易超高。因此，直接加石灰时，应设混合槽，使石灰在废水中乳化，然后再进入反应槽。直接加入石灰的另一缺点是在空气潮湿地区，石灰粉可能结块，给料机产生堵塞。

石灰乳制备工艺有两种：一种是连续加水，间歇加石灰（1 ~ 2 次/h）；其缺点是石灰乳浓度波动大。另一种是采用两台制乳槽轮换作业，交替使用；虽然石灰乳浓度稳定，但操作不方便。而且，这两种制乳工艺均要处理积累于制乳槽底部的灰渣，较为麻烦。也有采用球磨机与螺旋分级机联合制备石灰乳，虽效果好，但投资大，占地面积大，成本高。近年来，采用滚筒制乳机制备石灰乳的较多，一般与石灰乳贮槽联合使用。无论采用哪种制乳方法，加石灰乳的管线都容易产生堵塞，为此，有采用泵循环石灰乳进行作业的，虽解决了堵塞问题，但成本增加，投资增加。比较简单的方法是利用较高的流速（石灰乳管径小、管线短、弯头少且光滑），并用直通式阀门调节流量，也可在石灰乳管线易堵处（阀门处等）加定时疏通装置，其介质可以是压力水，也可以是压缩空气；这种办法效果好，投资小。

采用石灰乳调节 pH 值时，不必设中和槽。石灰乳与废水的混合位置可以设在废水进入反应槽前的管道中或反应槽内。石灰乳质量分数一般为 10% ~20%。

c 加氯设备

采用漂白粉或漂粉精时，无论加入固体干粉还是乳液，其设备都与加石灰设备相似。当使用次氯酸钠时，可用流量计计量。使用液氯时，有三种加氯方式：

（1）把氯气直接加入反应槽，其设备有气化装置（蛇管加热器）、计量装置、氯化装置；可采用电或水作热源进行气化。

（2）把氯气直接加入石灰乳液中，再把反应生成的次氯酸钙注入到反应槽中；最好采用这种加氯方式，其反应过程中不易逸出 CNCl，而且石灰消耗小，节省水，易于控制。

（3）把氯气加入水中，再把氯水加入反应槽中；这种是常用的加氯方式，制备氯水的设备普遍采用自来水厂使用的加氯机，为达到一定的氯浓度，加入的氯气和水量必须合适。

采用敞开式反应槽时，用贫液制氯水时会增加 CNCl 逸出的可能性，因此大部分氰化厂用新鲜水加氯，加氯机给水压力不应小于 0.2 MPa，水量一般为氯气质量的 50 倍。

直接加入氯气于反应槽内，需要气体处理设备，以免反应废气（CNCl、HCN、Cl_2）污染环境。在加氯过程中，氯瓶应放在磅秤上，由磅秤测出的质量变化推断加氯量并估计瓶内剩余

的氯量。当瓶内气压降低到0.5 MPa时，停业加氯，以防加氯机水倒灌到氯瓶内引起氯瓶腐蚀。冬季应对氯瓶喷淋温水，以提高供氯蒸发所需热量。

氯气管道必须经常检查，发现操作场所有氯气味时，应检查管道、阀门等是否漏气，使用氨水涂抹管道的方法检查漏气处，因为氯气与氨生成白雾，易于发现。对漏点应谨慎处理，以防漏加重，必要时应停止加氯，进行彻底修复。

为了使氯连续、平稳地加入反应器，应同时使用几台加氯机或同时使用几只氯瓶加氯，当更换某只氯瓶时，由于其他氯瓶仍然工作，保证了加氯量的稳定。

加氯车间应设低位排风机，定时排风，并配备防毒面具，更换氯瓶时或发生泄漏氯事故时，应戴防毒面具进入污染区进行工作，而且必须有人监护。

d　检测仪器

通过几种途径了解反应进行的程度，加氯量是否足够、残氰是否达到要求。第一种是测定反应后废水中余氯质量浓度，根据经验，余氯在10～50 mg/L残氰即可达标。测余氯的方法有很多，其中取样化学分析法均不够快速；国外采用在线比色分析仪连续测定余氯，效果很理想；国内也有采用氧化还原电位法间接测量余氯质量浓度。由于废水组成不同，使氰化物达标的余氯质量浓度也不同，这种检测方法必须经过实践以确定使氰化物达标的检测值。第二种是测定氰化物质量浓度，其优点是直接、准确，但测定时间长，作为控制系统的信号尚不能满足时间要求，国外有利用比色原理和离子选择电极原理而开发出的在线测氰仪，能满足工业生产要求。

测定反应pH值的在线仪表和调节仪表在中国氰化厂有所应用，所存在的电极结垢和石灰乳流量调节阀易堵塞的问题均妥善解决，故氯化法装置可使用pH值自控测定仪表。

B　一级处理工艺

碱性氯化法一级处理工艺之目的是把氰化物质量浓度降低到0.5 mg/L以下。其特点是在整个反应过程中，反应pH值不小于9，一般控制在10以上。反应条件为：

pH值控制范围	9～11
时间	0.5～1.5 h
搅拌速度	400～700 r/min
温度	常温

加石灰粉调节pH值时，一般设pH值调节槽；废水在槽中停留5～10 min，然后进入反应槽；反应过程中不再加石灰粉，随着加氯及反应的进行，pH值逐渐降低到9～11。其工艺特点是容易控制，设备简单，操作平稳。

碱性氯化法一级处理装置一般设2～3台反应槽，最后1～2台反应槽往往不加氯和石灰，以便使反应进行完全。碱性氯化法一级处理工艺示意图见图61-1。

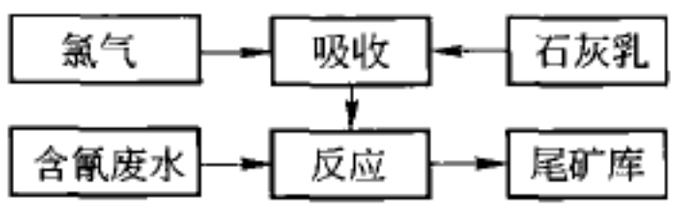


图61-1　碱性氯化法一级处理工艺示意图

如果废水处理车间距尾矿库较远，反应可在尾矿输送管道内进行，不必设反应槽；也有的氰化厂加氯过程在管道内完成，而后在反应槽中继续进行反应。这些做法避免了CNCl

气体的逸出，减少了动力和投资，因此处理成本降低。

C 二级处理工艺

碱性氯化法二级处理不但要求废水中氰化物降低到 0.5 mg/L 以下，而且要求处理后废水中的氰酸盐全部分解，生成无毒物。其工艺流程见图 61-2。

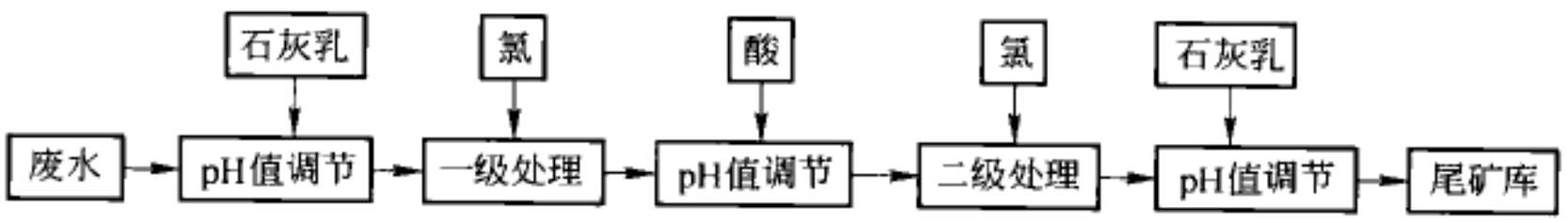


图 61-2 碱性氯化法处理含氰废水二级处理工艺示意图

二级处理在国外应用较多，处理效果优于一级处理，排水毒性低，第二级处理实际上是氰化物的完全氧化反应，氰酸盐氧化分解反应的关键是控制反应 pH 值。

当 pH≥8 时反应速度很慢，pH = 8.5 ~ 9 时需要 30 min，pH > 12 时则反应终止。pH 值高时反应速度降低的原因为：

（1）次氯酸的氧化能力大于次氯酸根离子，在 pH 值低时次氯酸的比例增大，氧化能力增加。

（2）酸性条件下利于产生的碳酸盐以 CO_2 气体逸出，促进反应进行。但是，pH 值过低时，CNO^- 水解产生氨，存在氨污染的可能性。

为了节省氯耗，应控制第二级处理的反应 pH 值在 6 ~ 6.5 之间，第一级处理按 $m(Cl_2):m(CN^-)=2.73$ 加氯，两级处理总加氯量稍大于 $m(Cl_2):m(CN^-)=6.83$。处理后的废水由于 pH 值低，重金属含量高，必须再提高 pH 值以沉淀重金属。

经过上述二级处理后，废水氰化物质量浓度低于 0.5 mg/L，氰酸盐质量浓度小于 5 mg/L，余氯小于 10 mg/L。

二级处理工艺比较复杂、控制难度大，药耗也高于一级处理。而且，当经过一级处理后的废水进入尾矿库后，由于 pH 值不断降低，CNO^- 也会不断地水解，因而不会造成污染。

为了提高处理后排水水质，在国外还有采用比二级处理更复杂的处理工艺，如在二级处理的基础上，再用亚硫酸盐还原余氯，为了除去废水中的金属，再进行活性炭吸附和离子交换树脂吸附。其处理工艺见图 61-3。

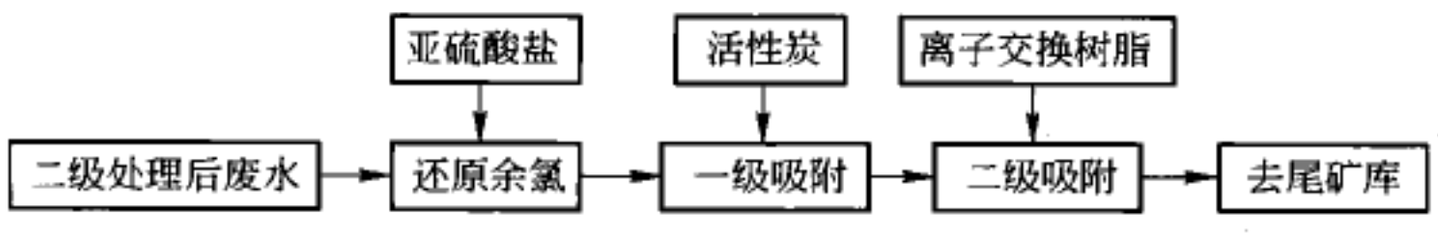


图 61-3 碱性氯化法处理后的深度处理工艺

61.2.1.6 碱性氯化法应用实例

A 实例 1

某氰化厂采用全泥氰化—炭浆工艺，日处理原矿 50 t，每吨矿石加氰化钠 0.58 kg，含氰尾矿浆浓度 30%，废水中氰化物质量浓度为 110 mg/L，重金属含量极低。采用碱性氯化法一级处理工艺，加漂白粉量 2.5 kg/m³。利用 1 台 ϕ2.0 m × 2.0 m 搅拌槽（配 7.5 kW 电机），处理后尾矿浆在车间外排口处 CN^- 质量浓度小于 1.7 mg/L；经尾矿库自净，外排口

CN^-质量浓度小于0.5 mg/L,未检出余氯。

其漂白粉间歇投入搅拌槽,实际加氯比$m(Cl_2):m(CN^-)=8.05$,比氰化物完全氧化理论加氯比6.83仅高17.9%,比较合理。

B　实例2

某氰化厂采用全泥氰化—锌粉置换工艺,矿石处理量为250 t/d,产生含氰废矿浆浓度50%(浓密机层流)、流量300~350 m^3/d,其澄清液组成见表61-9。采用以液氯为药剂的碱性氯化法一级处理工艺,在处理前先把矿浆用水稀释至浓度35%,然后采用螺旋给料机加入石灰干粉,反应在两台串联的ϕ2.5 m×3.5 m搅拌槽内进行,氯气以氯水形式注入到第一台搅拌槽,反应pH值为10~11,氯耗为250 kg/d。第二搅拌槽出口CN^-质量浓度小于0.5 mg/L,余氯一般为5~50 mg/L,最高为200 mg/L,处理后的废矿浆送尾矿库自然沉降。外排口监测数据见表61-9。

表61-9　某氰化厂废水组成及外排口监测数据　(mg/L)

废水名称	总氰化物	CN^-	SCN^-	Cu	Pb	Zn	Fe	余氯
氰尾澄清水	175	160	70	4.01	<0.2	62.0	8.75	
总排口排水		0.024	未检出	0.035	0.075	0.22		未检出

C　实例3

国内某全泥氰化—炭浆厂,处理能力为500 t/d,尾矿浆处理量1054 m^3/d,矿浆浓度39%。其澄清液组成见表61-10。

表61-10　某矿氰尾澄清液组成

组　成	CN^-	Cu	Zn	Pb
质量浓度/mg·L^{-1}	150~200	0.068	0.215	0.30

该氰化厂采用碱性氯化法二级处理工艺处理尾矿浆,以液氯为药剂。

采用4台ϕ2.5 m×2.5 m搅拌槽完成除氰反应。其中,第一搅拌槽完成部分氧化反应,其他3台搅拌槽完成完全氧化反应。在第一搅拌槽加石灰乳调节尾矿浆pH值为11,随着加氯、氧化过程的进行,尾矿浆pH值不断下降,最后达到完全氧化程度,其反应pH值为7~8。氯以氯气形式加入,因吸收不完全而从反应槽逸出的含CNCl、Cl_2的废气被氯气洗涤器——吸收塔吸收后重新排入反应槽。4台反应槽均加入氯气,其中,第一槽和第二槽的加氯量为第三、四槽加氯量的2倍,一级处理过程加氯量约为二级处理过程加氯量的一半,各槽的加氯量由安装的氧化还原电位计(ORP)指示确定:第一槽要求ORP值200 mV,第二槽ORP值300 mV,第三槽ORP值350 mV,第四槽ORP值850 mV。加氯时,氯气压力控制在0.14~0.18 MPa。该矿污水处理效果见表61-11。

表61-11　某矿碱性氯化法二级处理效果

组　成	处理前		车间排放口		尾矿库排口	
	CN^-	pH	CN^-	Cl_2	CN^-	Cl_2
质量浓度/mg·L^{-1}	193.2	11.58	0.721	46.11	0.309	31.76

D 实例4

国内某全泥氰化炭浆厂,处理能力100 t/d,产生含氰尾矿浆300 m^3/d。其澄清液组成见表61-12。该矿采用以液氯为药剂的碱性氯化法一级处理工艺。

表61-12 某氰化厂废浆澄清液组成 (mg/L)

废水名称	CN^-	Cu	Pb	Zn	pH值
氰尾液	55	1.0	0.9	0.6	8~10
车间排放口	0.47	1.0	0.7	0.3	6
尾矿库出口	0.228	0.3	0.4	0.1	6

石灰乳用ϕ1.0 m×1.2 m搅拌槽,间歇加入石灰粉、连续加水方式制备,石灰加入量约1.5 kg/m^3。氯以氯水形式加入,加氯量0.5 kg/m^3。反应分两步:第一步在泵和管道内进行,反应时间约5 min;第二步在两台串联的ϕ3.0 m×3.0 m搅拌槽中进行,处理效果见表61-12,余氯在车间排放口一般为30~100 mg/L之间。该工艺除氰效果较好的主要原因是废水组成简单,仅含氰化物,其他还原性物质极少。另外,第一阶段的反应在管道内完成,避免了CNCl等有毒气体污染操作环境,十分可取。

61.2.2 因科法(SO_2-空气法)

61.2.2.1 因科法简介

因科法(SO_2-空气法)是由加拿大因科金属有限公司发明的含氰废水处理方法。该方法是基于使用SO_2-空气混合物作氧化剂,并用石灰调节pH值,溶液中需用铜来作为氧化氰化物的催化剂。其方法的重要性在于它完全脱除氰化物和铁氰化物以难溶的亚铁氰化物形态除去,而其他金属则以氢氧化物形式被除去。与其他净化法相比,具有工艺简单、操作容易,安全可靠,试剂消耗低、投资少、处理成本低等优点,氰化物可达标外排,适合于处理含氰尾矿浆等。

1982年10月,加拿大斯科堤金矿首先采用此方法,对提金贫液及选矿尾矿进行了工业性处理,采用Na_2SO_3或$Na_2S_2O_5$和空气作为氧化剂,经处理后贫液中的氰化物由原来的450 mg/L降至0.1 mg/L;尾矿中的总氰化物由原来的115 mg/L降低至0.1 mg/L。随后,该方法在斐洛Vatukoule的皇家金矿应用于消除工厂尾渣中的氰化物。因科法发明以来,在国际上得到广泛应用,采用该方法的氰化厂已有30多家。在国内,长春黄金研究院于1984年开始研究二氧化硫-空气氧化法,于1988年完成工业试验,随后在山东新城金矿、金城金矿等多家黄金矿山应用于氰化物的深度处理,处理后的尾液均达到国家规定的排放标准。到21世纪,中国黄金集团夹皮沟矿业有限公司应用该方法处理金精矿氰化工艺的外排含氰尾矿浆,得到了良好的处理效果。

61.2.2.2 因科法的特点

SO_2-空气法是一种纯消耗性的处理含氰废水(浆)的方法,无经济效益,因此,常常将该方法与氯氧化法比较。

因科法的优点有:

(1) 可将废水中总氰化物降低到0.5 mg/L,而氯氧化法仅能把可释放氰化物降低到

0.5 mg/L。

（2）可去除亚铁氰化物和铁氰化物，使水质大为提高。

（3）去除废水中重金属的效果较好，在车间排放口除铜有时超标外，其他重金属均达标。

（4）可处理废水，也可处理尾矿浆。

（5）所需设备为氰化厂常用设备，投资少，易于操作、管理和维护。

（6）工艺过程比较简单，可人工控制，也可自动控制，均取得满意的处理效果。

（7）当催化剂适量时，反应速度较快，可在0.5～1.0 h内完成反应。

（8）药剂来源广，对药剂质量要求不高，可利用“三废”作为SO_2来源。

（9）处理后废水组成简单，对受纳水系影响小，给废水循环使用创造了条件。

（10）既可间歇处理，又可连续处理。

（11）处理成本通常比氯氧化法低。

（12）不氧化硫氰化物、药耗低，从处理成本方面考虑，也可算是一个优点。

因科法的缺点有：

（1）不能消除废水中的硫氰化物。

（2）车间排放口铜离子有时超标，但尾矿库溢流水中铜不会超标。

（3）产生的氰酸钠水解慢，废水在尾矿库停留时间需长些，否则废水仍具有一定毒性。

（4）需要加入催化剂（铜盐）。

（5）电耗高，一般是氯氧化法的3～5倍。

（6）影响处理效果的因素多，有反应pH值、催化剂加入量、二氧化硫加入量、充气量及空气弥散程度等。

（7）使用液体、气体二氧化硫时，设备腐蚀问题不容忽视，催化剂硫酸铜溶液对铁的腐蚀极大，应特别注意。

（8）当废水含砷时，由于二氧化硫把砷还原为低价，导致砷的去除率下降，排水中砷可能超标。

（9）属于破坏氰化物的方法，无经济效益，废水中贵金属、重金属不能回收。

（10）反应过程中，如果pH值过低，会逸出HCN和SO_2，而且残氰高；pH值过高时，残氰也高，因此对反应pH值的控制要求严格。

61.2.2.3　因科法所需药剂

因科法所需药剂有石灰、铜盐、空气和含二氧化硫的药剂，其中石灰和空气为人们所熟悉，不再介绍。铜盐可以是硫酸铜、氯化铜，当废水中铜质量浓度50～100 mg/L（以$Cu(CN)_2^-$或$Cu(CN)_3^{2-}$存在时也是催化剂）时，可不加催化剂。选择二氧化硫药剂时，应考虑货源充足、容易运输、价格低廉等因素，这直接涉及到二氧化硫－空气氧化法的处理成本。含二氧化硫的药剂较多，有气体、液体、固体之分，下面分别介绍。

A　二氧化硫药剂

a　气体、液体二氧化硫

气体二氧化硫包括冶炼烟气、焙烧烟气和硫酸厂烟气等。黄金氰化厂附近往往没有产生这类气体的工厂或车间，给使用这种二氧化硫造成了极大的限制。但采用精矿焙烧除硫、砷工艺的氰化厂具有这种有利条件，氰化厂可采用二氧化硫－空气氧化法处理含

氰废水。

二氧化硫是一种易液化、有强烈刺激性气味的无色气体，相对分子质量64.06，熔点-72.7℃，沸点-10.02℃，溶于水生成很不稳定的亚硫酸。25℃时二氧化硫在水中溶解度为8.5%，水溶液中存在下列平衡：

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \longrightarrow H^+ + HSO_3^-$$

$$HSO_3^- \longrightarrow H^+ + SO_3^{2-}$$

在二氧化硫-空气法中，SO_2 在与氧协同作用下起氧化剂的作用，但其机理不详。

亚硫酸作氧化剂的电极电位为：

$$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \longrightarrow S + 3H_2O \quad (E^0 = 0.45\ V)$$

可见，氧化能力较弱，尤其在碱性条件下，亚硫酸盐具有很强的还原性：

$$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \longrightarrow SO_3^{2-} + 2OH^- \quad (E^0 = -0.93\ V)$$

从以上两个电极反应看，如果说 H_2SO_3 具有氧化性，那么 SO_3^{2-} 具有很强的还原性。可见，气体 SO_2 比 SO_3^{2-} 氧化能力强。

气体 SO_2 经提纯、压缩制得液体 SO_2，是一种无色透明有刺激性臭味的液体，0 ℃时相对密度1.43。液体 SO_2 用槽车或钢瓶装运，钢瓶标记为黑底黄色，钢瓶充气系数或容量为1.25 kg/L，瓶嘴为铜制品，包装上应有明显的“有毒压缩气体”标志。搬运钢瓶时应轻取轻放，切勿激烈振荡，以免引起爆炸，钢瓶应贮于低温（小于35 ℃）和通风良好的场所，防止日晒和靠近高温物体；遇有液体漏出时，应用大量水冲洗。气体 SO_2 大多数是工厂的副产物或废气，价格低，以此作为因科法药剂符合以废治废的原则。液体 SO_2 价格高达每吨千元，使处理成本上升，但能远距离运输。

b 自制二氧化硫气体

如果采用因科法的氰化厂附近无 SO_2 烟气和价格合适的其他 SO_2 时，可自制 SO_2 气体。简单可行的方法是用硫磺制取 SO_2 气体，1台日产200 kg的二氧化硫气体发生器投资不到1万元，操作也十分简便，其成本仅为液体 SO_2 的四分之一，为含 SO_2 固体药剂价格的五分之一或更低。

另外，也可采用含硫矿物生产 SO_2，如氰渣、硫铁矿、石膏等，但设备复杂些。不过，比购买 SO_2 药剂便宜得多，产生的 SO_2 气体经降温、除硫，就可使用。其使用方法为：(1) 直接把气体通入废水中，一般需要给 SO_2 气体加压，使用罗茨鼓风机，电耗大；(2) 用水或碱溶液吸收二氧化硫气体，将二氧化硫以亚硫酸或其盐的形式加入废水中，加入量易控制，操作更稳定。

c 含二氧化硫的固体药剂

含二氧化硫的药剂或能释放出 SO_2 或 SO_3^{2-} 的固体药剂包括亚硫酸盐和焦亚硫酸盐等。

亚硫酸钠又分为无水亚硫酸钠和结晶亚硫酸钠，前者分子式为 Na_2SO_3，相对分子质量为126.04，含 SO_2 50.8%，后者的分子式为 $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$，相对分子质量为252.15，含 SO_2 25.38%。

无水亚硫酸钠为白色结晶粉末，相对密度2.633，溶于水，水溶液呈碱性，微溶于醇，不溶于液氯、氨。与空气接触易氧化成硫酸钠，遇高温则分解成硫化钠和硫酸钠，与强酸接触

则分解成相应的盐类而放出 SO_2。一级品和二级品的纯度分别为97%和93%。

结晶亚硫酸钠为无色单斜结晶或粉末,相对密度1.539,溶于甘油、水,微溶于醇;150 ℃失去结晶水变成无水亚硫酸钠。在空气中逐渐氧化成硫酸盐,其工业品纯度($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$)为60%,折算成 Na_2SO_3 的纯度为30%。

焦亚硫酸钠也叫偏重亚硫酸钠,分子式 $Na_2S_2O_5$,相对分子质量为190.10,白色或微黄色结晶形粉末或小结晶,带有强烈的 SO_2 气味,相对密度1.4,溶于水,不溶于醇,20 ℃和100 ℃时100 mL水中溶解度为54 g和81.7 g。水溶液呈酸性,久置于空气中则氧化成硫酸盐,与酸接触,放出 SO_2,高于150℃分解出 SO_2。一级品、二级品纯度(含 SO_2)分别为64%、61%。

以上固体 SO_2 药剂应贮存于干燥、阴凉的库房中,运输中避免曝晒、雨淋,不可与酸类、氧化剂共贮混运。容器必须密封,以防受潮,对受潮的包装要分离出去并及时处理。失火时,可用水、砂扑灭。

d　二氧化硫中毒及防治

当空气中,含低浓度 SO_2 时,人能感到 SO_2 对黏膜有刺激作用;含中浓度 SO_2 时,人能忍受0.5~1 h,但出现病症;含高浓度 SO_2 时,短时间就会陷于危险状态,呼吸道黏膜出现炎症性脓肿溃疡。吸入更高浓度的 SO_2 时,发生嗓哑、胸痛、呼吸困难等症状,并出现眼睑炎症、发疳、神志不清。操作车间允许最高浓度为15 mg/m^3。

预防二氧化硫中毒的措施为:

(1) 有慢性咽炎、支气管炎、哮喘病、肺气肿、支气管扩张、慢性萎缩性鼻炎者不宜进行 SO_2 操作。

(2) 设备、管道应密闭、生产场所装备局部排气设备。

(3) 设备定期检修,进入高浓度 SO_2 场所应戴防毒面具,不要对着含 SO_2 溶液呼吸。

(4) 废气应回收 SO_2 后再排放。

(5) SO_2 钢瓶泄漏时,应浸入石灰乳中。

二氧化硫中毒的急救措施为:

(1) 迅速使中毒者离开毒区,到新鲜空气处。

(2) 重度中毒者要考虑可能有肺水肿,不能进行人工呼吸,应输氧。

(3) 若有稠痰堵塞呼吸道应立即吸出,喉头水肿痉挛呼吸道堵塞者,应作气管切开术。

(4) 眼睛受 SO_2 刺激而损伤者,可用2% $NaHCO_3$ 水溶液或生理食盐水冲洗,再滴入醋酸可的松溶液和抗菌素。

(5) 鼻塞者用2%麻黄素滴鼻。

(6) 皮肤受损时用大量水冲洗后,再以5% $NaCO_3$ 溶液中和或湿敷。

B　硫酸铜

常用工业品硫酸铜俗称五水硫酸铜、胆矾、蓝矾,分子式为 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,相对分子质量为249.5,蓝色透明晶体。在空气中放置时,表面风化变成白色粉末。在空气中慢慢加热至150 ℃变成无水盐,加热到650 ℃放出 SO_3。五水硫酸铜相对密度2.284,易溶于水,溶于甲醇(10 ℃时15.6 g/100 mL),不溶于乙醇。其水中溶解度见表61-13。

表61-13 硫酸铜在水中的溶解度

温度/℃	0	100
每100 mL溶解度/g	31.6	203.3

水溶液呈酸性,加入氨则生成深蓝色铜氨络离子[$Cu(NH_3)_4^{2+}$]。硫酸铜水溶液有很强的腐蚀性,在铁制容器中很快还原为铜,铁转变为Fe^{2+},使容器损坏,因此必须有防腐措施。

C 供氧问题

二氧化硫-空气氧化法需要氧,但空气中的氧不可能全部溶于废水中。因此氧的浓度是决定反应速度的主要因素之一。为了保证向反应液中提供氧,必须不断地向反应液中充入空气。空气中的氧气溶入液相的速度受液膜扩散速度控制,为了使氧尽可能地溶于液相,必须增加搅拌强度,使空气均匀地以细小气泡的形式弥散于反应液中,这就必然导致动力消耗的增大。一般每立方米废水需30 m^3空气。由于空气中氧溶入液相的速度慢,充气的时间就决定了溶入废水中氧的数量,所以反应时间与催化剂浓度和充气效果有很大关系。

61.2.2.4 因科法反应机理

二氧化硫-空气氧化法去除氰化物的途径有:

(1) 降低废水pH值使氰化物转变为HCN,进而被参加反应的气体吹脱逸入气相,随反应废气外排;在反应pH值在8~10范围,这部分占总氰化物的2%以下。

(2) 被氧化生成氰酸盐,这部分占全部氰化物的96%以上。

(3) 以沉淀物(重金属和氰化物形成的难溶物)形式进入固相的氰化物,占全部氰化物的2%左右。因科法除氰效果与反应pH值关系见表61-14。

表61-14 因科法除氰效果与反应pH值关系

pH值	各相带走CN^-/%			反应破坏氰化物/%
	气 相	固 相	液 相	
7	2.94	1.34	22.16	73.56
7	1.1	1.7	0.44	96.76
9.5	0.38	2.33	0.55	97.24
11	0.56	0.75	7.2	91.49

注:废水中CN^- 218 mg/L、Cu 56 mg/L,加入Cu^{2+} 157 mg/L,$m(SO_2)/m(CN^-)$为3.94,空气量为废水体积50倍,反应时间0.5 h。

在二氧化硫-空气氧化法处理含氰废水过程中,不仅涉及氰化物的反应,废水中其他物质如硫氰化物、重金属等也发生了反应,使废水水质得到很大改善。

二氧化硫-空气氧化法处理含氰废水要求反应pH值在7.5~10之间,在此条件下,如废水中含有50 mg/L以上的铜或外加一定数量的铜盐,当空气和SO_2通入废水时,发生氰化物氧化生成氰酸盐的反应。

二氧化硫-空气法反应过程中,石灰作pH值调节剂,钙离子会与SO_3^{2-}形成$CaSO_3$,pH值较低时还会生成$Ca(HSO_3)_2$,这样可使SO_3^{2-}的浓度减小,而在SO_3^{2-}消耗过程中,还会起到补充(缓冲)作用。

由于二氧化硫－空气氧化法除氰的化学平衡问题，是为了达到较低的残氰质量浓度，反应后必须使 SO_3^{2-} 质量浓度保持一定值。当废水氰化物质量浓度低时，这个数量与除氰所需要的 SO_3^{2-} 相比大得多，因而 $m(SO_2)/m(CN^-)$ 较大。例如：当 CN^- 质量浓度不大于 50 mg/L时，$m(SO_2)/m(CN^-)=10\sim15$。当废水氰化物质量浓度高时，这个数量与除氰所需的 SO_3^{2-} 相比就很小，因而 $m(SO_2)/m(CN^-)$ 较小。例如：当 CN^- 质量浓度不小于 200 mg/L 时，$m(SO_2)/m(CN^-)=4\sim6$。因此，实际 $m(SO_2)/m(CN^-)$ 随废水氰化物质量浓度增加而降低。

二氧化硫－空气氧化法与碱性氯化法不同，它不但能去除废水中的氰化物，还能去除铁和亚铁的氰络物。因此，废水的总氰化物去除率高，但不能去除硫氰化物。

废水中各种络合氰化物的去除顺序为：$CN^- > Zn(CN)_4^{2-} > Fe(CN)_6^{4-} > Ni(CN)_4^{2-} > Cu(CN)_2^- > SCN^-$。其中，$Fe(CN)_6^{4-}$ 是以重金属沉淀物形式除去的。$Zn(CN)_4^{2-}$、$Ni(CN)_4^{2-}$ 先解离，氰离子被氧化，Zn^{2+}、Ni^{2+} 或与 $Fe(CN)_6^{4-}$ 生成沉淀物或在 $Fe(CN)_6^{4-}$ 不足时生成氢氧化物沉淀，达到了从废水中除去的目的。$Cu(CN)_2^-$ 解离后，氰化物和 Cu^+ 均被氧化，生成的 Cu^{2+} 形成氢氧化铜沉淀而除去，而反应结束后，废水中仍然残留一部分氨，并与 Cu^{2+} 形成铜氨络合物 $Cu(NH_3)_4^{2-}$ 存在于废水中，使废水中铜质量浓度有时会超过排放标准；但其他重金属能够达标。

61.2.2.5　因科法消耗

二氧化硫－空气氧化法使用 SO_2、铜盐、石灰、水及电力，其中 SO_2 的消耗与 CN^- 质量浓度有关。通常情况下，氰化物质量浓度与 $m(SO_2)/m(CN^-)$ 的关系见表 61-15。

表 61-15　CN^- 质量浓度与加药比的关系

氰化物质量浓度/mg·L^{-1}	<50	100～200	>300
$m(SO_2)/m(CN^-)$	8～15	5～8	<4.5

加药比还与催化剂质量浓度有很大关系，具体应根据试验确定。

铜催化剂加量随着废水 CN^- 质量浓度增加而应有所增加，一般以保持废水中铜质量浓度 50～150 mg/L 为佳。当废水中 SCN^- 质量浓度高时，铜加量应增加。

石灰的耗量一般为 SO_2 耗量的 1.5 倍左右。水主要消耗在制备石灰乳和配制 SO_2 药剂的溶液上。石灰乳质量浓度可取 10%～20%。

电耗一般在 3～5 kW·h 范围，与选用的充气设备规格、类型有关。如果能研究出新型反应器，使电耗大为降低，也使二氧化硫－空气法成本降低。

61.2.2.6　因科法的二次污染问题

A　二氧化硫及亚硫酸盐

SO_2 是有毒气体，在二氧化硫－空气氧化法处理含氰废水过程中，要保证 SO_2 管线、阀门密封良好、不泄漏；如果采用充入 SO_2 气体进行反应，要保证 SO_2 吸收完全，并使用密封式反应器或半密封式反应器与引风机配合把废气排走，要保证车间及周围大气中 SO_2 质量分数小于 15 mg/m^3。据工业试验，反应后废气中 SO_2 质量浓度在 2.56～10.24 mg/m^3。

为了达到一定的氰化物去除效果，必须保证废水中亚硫酸盐（SO_3^{2-}、HSO_3^- 或 $CaSO_3$）浓度，因而排水中 COD 可能增加许多，超过国家规定的排放标准。不过，废水中的亚硫酸盐很

快会与空气反应氧化成硫酸盐,在尾矿库内的自然净化也可使亚硫酸盐含量大大降低,废水中 COD 一般不会超标。

B 含氰沉淀物的再溶性

反应过程生成的重金属亚铁氰化物沉淀以及少量的 CuCN、$Zn(CN)_2$ 等将在尾矿库内沉淀下来。据文献报道,重金属的亚铁氰化物沉淀很稳定。加拿大国际镍金属公司在 pH = 4~9 范围内所做的试验表明,这些沉淀物所含的氰化物并不会因时间的延长而有明显的溶出。

C NH_3 和 HCN 对大气环境的影响

在处理废水过程中,必然会生成 NH_3 并逸入气相,但逸出气相 NH_3 的总量远小于氰酸盐全部水解产生的 NH_3,这是因为氰酸盐在处理氰化物的有限反应时间里不能全部水解,而且生成的氨,一部分会以 NH_4^+ 形式存在于废水中,一部分以 $Cu(NH_3)_4^{2-}$ 形式存在,故反应废气中 NH_3 浓度是有限的。由于反应过程中不可避免地要挥发出 HCN,其数量占氰化物质量浓度的 2% 左右,废气 HCN 浓度必然超过国家规定的工业卫生标准(0.3 mg/m^3)。因此,废气不得直接排到车间室内,必须安装通风装置。

61.2.2.7 因科法工艺设备

二氧化硫-空气氧化法处理含氰废水(浆)工艺,根据 SO_2 的加入形式不同以及是否加铜催化剂而有所不同。工艺设备由铜盐溶液、石灰乳制备和计量装置,SO_2 制备和计量装置,以及反应器构成;其中 SO_2 制备和计量装置根据采用的 SO_2 形式不同而有很大不同,反应器为能充气和搅拌(类似于浮选槽)的装置。

A 二氧化硫制备与计量

采用含 SO_2 废气时,如果废气 SO_2 体积分数大于 2%,可直接加入到反应器中,只需配备计量仪表(转子流量计或孔板式流量计);当废气压力不足时,可配备鼓风机。如果 SO_2 浓度低或浓度波动较大,最好先把 SO_2 吸收,以亚硫酸或其盐的水溶液形式输送到反应槽。其最大优点是 SO_2 加量稳定,易控制。吸收 SO_2 的设备可以是吸收塔、文丘里管式吸收器。

使用含 SO_2 固体药剂时,只要把药剂溶于水制备成溶液,通过计量加入反应槽即可,可配制 10% 溶液。制备槽应是防腐设备,如使用玻璃钢、碳钢涂 2~3 层环氧树脂,使用 PVC 槽或水泥槽。

当使用燃硫炉自制 SO_2 时,首先应冷却降温,同时使未反应的硫蒸气冷凝沉淀下来。由于产生的 SO_2 浓度较高,可直接加入反应槽,也可以先制成水溶液,再加入反应槽。这部分设备由于使用温度高,更应认真考虑防腐问题。

如果使用液体 SO_2,其设备与使用液氯时相同。

B 铜催化剂制备及计量

通常把铜盐(如 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$)配成 10% 溶液,经流量计或泵计量后加入反应器。这部分设备防腐尤为重要,10% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶液对钢铁的腐蚀速度达 0.5 cm/d,所以必须采用防腐设备,如使用玻璃钢、涂敷环氧树脂或采用 PVC 等材料制造搅拌槽、管道、阀门。

C　石灰乳制备

石灰乳制备方法与碱性氯化法相同。当氰化物质量浓度不高，SO_2 耗量不太大时，可一次性加入石灰乳，以便于简化控制反应 pH 值的系统。

D　空气供应

反应所必需的氧是由空气提供的，这就要求向废水（浆）中充入足量的空气。由于空气溶于废水是两相反应，受液膜传质速度控制，溶解速度很低，故空气应以微小气泡在整个反应过程中不断地充入废水中。比较理想的充气设备是慢速搅拌槽内设气体分布设备，也可用其他类型的充气设备；但处理尾矿浆时，有些充气方法受到限制，充气的方式与反应的电耗密切相关。

E　因科法反应器

除要求能使空气以微小气泡均匀分布于废水中，其他反应条件与氯氧化法所用反应器要求相同。反应器应密闭，防止 HCN 等气体污染操作环境。为提高处理效果，应该用几台反应器串联，与浮选机不同，反应槽可比浮选槽尺寸有较大增加，因而处理能力比浮选机大得多。

F　反应控制设备

目前，国外采用 pH 值调节仪表控制石灰乳加量，国内均采用人工调节。国内外尚无有关在线自动检测仪表，均靠人工分析处理后废水中氰化物质量浓度的方法调节药剂的加量。因此，常常发生因加药量不合适而造成处理效果不好的现象。为解决这个问题，可设较大的混合池，使废水氰化物质量浓度在短时间内波动较小。

61.2.2.8　因科法应用实例

A　国内实例

a　实例 1

国内某氰化厂采用冶炼烟气为 SO_2 源的二氧化硫 - 空气氧化法，日处理含氰废水 200 m^3。废水组成见表 61-16。

表 61-16　国内某氰化厂废水组成

废水组成	CN^-	Cu	Pb	Zn	pH 值
质量浓度/mg·L^{-1}	380 ~ 430	450 ~ 680	8 ~ 15.5	254 ~ 380	11

烟气中含 SO_2 体积分数为 3.5% ~ 5.5%，直接由罗茨风机加压，然后送入反应槽。其处理工艺见图 61-4。

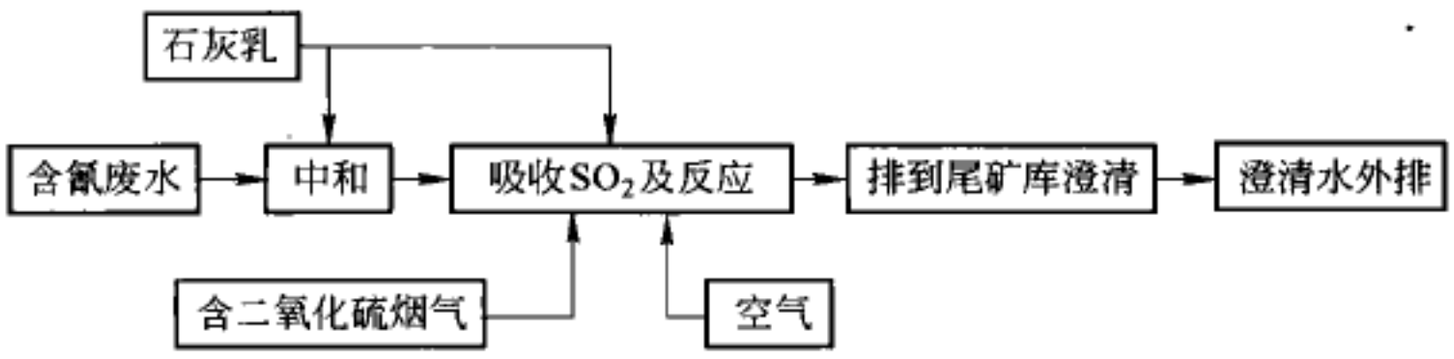


图 61-4　二氧化硫 - 空气法工艺流程

反应 pH 值控制在 6 ~ 9 范围，SO_2 耗量按 $m(SO_2)/m(CN^-)$ 计算为 12 ~ 15，石灰耗量 7 kg/m^3，空气加量 50 m^3/m^3，废水中铜质量浓度较高，没有再加入铜盐。4 台反应槽串联，

总反应时间约 40 min,处理后废水中 CN^- 质量浓度小于 0.5 mg/L,重金属仅铜有时超标(2.83 mg/L)。

b 实例 2

国内某氰化厂,其贫液先用酸化回收法处理后,再以焦亚硫酸钠为 SO_2 源的二氧化硫 – 空气氧化法处理。反应条件 pH = 7 ~ 10,4 台反应器,其中前 3 台加入焦亚硫酸钠溶液,前 2 台加入硫酸铜溶液,总反应时间 1 h,废水中 CN^- 质量浓度为 60 ~ 80 mg/L,消耗硫酸铜 0.6 kg/m³、焦亚硫酸钠 1.2 kg/m³,电耗 4.7 kW · h/m³,车间排放口氰化物质量浓度低于 2.0 mg/L。工艺流程见图 61–5。存在的问题是结垢严重。

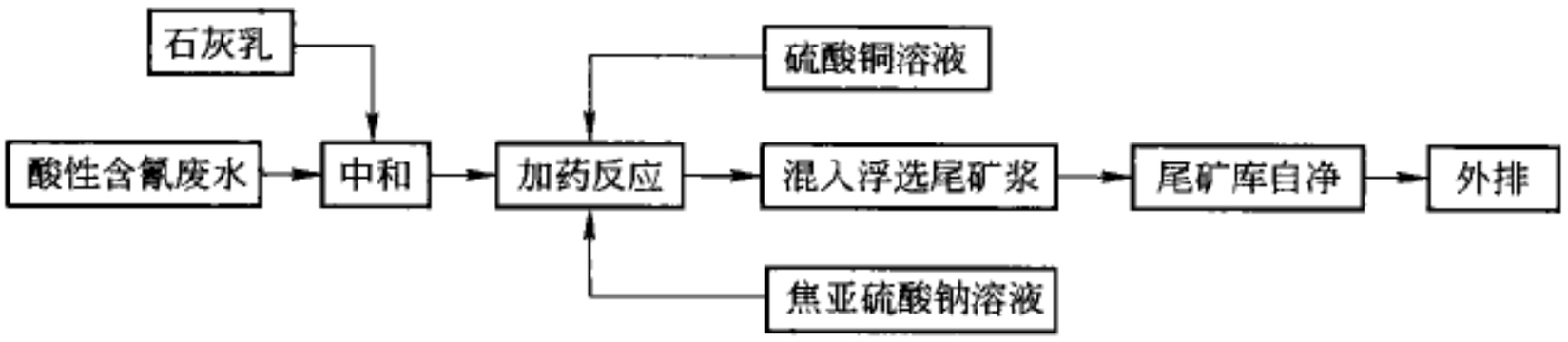


图 61–5 二氧化硫 – 空气氧化法处理含氰废水工艺流程

B 国外实例

a 实例 1

国外某氰化厂采用焦亚硫酸钠为 SO_2 源的二氧化硫 – 空气氧化法处理含氰废水。处理效果见表 61–17。

表 61–17 国外某氰化厂废水处理效果

废水组成	总氰化物	Cu	Fe	Zn
处理前质量浓度/mg · L^{-1}	366	36.5	46.8	62
处理后质量浓度/mg · L^{-1}	0.69	0.06	0.27	0.3

1985 年,该氰化厂全年共处理废水 22123 m³,处理总时间为 2169 h,除去氰化物8.28 t,消耗焦亚硫酸钠 63.75 t、石灰 32 t、硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)1.72 t。

工业试验表明,二氧化硫 – 空气氧化法处理效果(除 SCN^- 不能除去外)比较令人满意,但存在电耗过高的缺点。另外,由于处理后废水 COD 增加、DO 降低,能否直接返回氰化厂使用,尚无报道。

二氧化硫 – 空气氧化法还存在催化剂(硫酸铜)价格过高、电耗过高等问题,还有待进一步研究。

b 实例 2

国外某金矿日处理 200 t 磁黄铁矿,矿石中金品位约 14.2 g/t。矿石用氰化物浸出并在地下选厂选矿,浸出尾矿洗涤后丢弃,贵液中金的回收是用锌置换法,贫液量达 130 m³/d。该金矿在实施 SO_2 – 空气法以前,曾使用两台串联的搅拌槽对贫液进行氯氧化法处理,处理后的尾矿直接排到尾矿库。

在用于氯氧化法的两台搅拌槽和第三台现有的反应槽上安装了空气分布器与搅拌机。虽然已采用液态 SO_2,但从运输距离较远和地下选厂安全方面的考虑,选择 SO_2 的两种固体药剂,一种是亚硫酸钠(Na_2SO_3),一种为硫代硫酸钠($Na_2S_2O_5$);这些试剂在小型的调整槽

内溶解于水中，并以所要求的速度加入。

该矿处理工艺见图 61-6。贫液是在含有 Na_2SO_3 和 $Na_2S_2O_5$ 的反应器中进行处理。Na_2SO_3 药剂量是按照贫液中氰的总质量浓度成比例地加入，$Na_2S_2O_5$ 仅当反应器中 pH 值超过 9 时加入。借助于输液器从小型贮液池内将硫酸铜溶液加到贫液中。反应器 1 处理过的贫液在反应器 2 中与尾矿再调浆后的洗涤尾矿水混合，并在有空气存在的情况下用 Na_2SO_3 和 $Na_2S_2O_5$ 溶液处理。反应器 2 溢流进入反应器 3，并在此继续反应。实验室及工厂中所取得的结果见表 61-18。

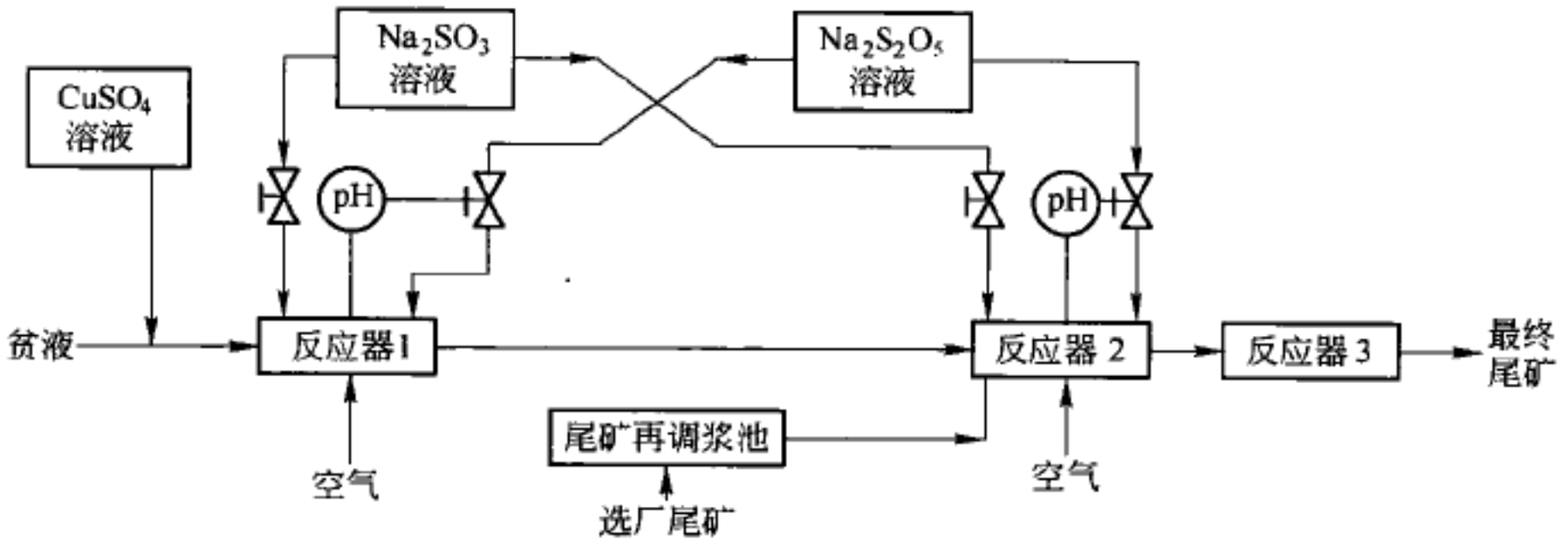


图 61-6　国外某金矿 SO_2 - 空气法示意图

表 61-18　国外某金矿 SO_2 - 空气法处理含氰贫液结果

场所	液　流	pH 值	处理结果/mg·L^{-1}				氰化物分布/%
			总氰化物	Cu	Fe	Zn	
工　厂	贫　液		450	35	1.5	66	75
	处理过的贫液	9.0	0.1	1~10	<0.5	0.5~2	0.4
	选厂尾矿(55%固体)		11.5	17	0.7	18	25
	最终排放液(35%固体)	8.0	0.1~1	0.2~2	0.02~0.3	<0.1	>0.5
实验室	贫　液		340	44	1.0	71	75
	处理过的贫液	8.9	0.2	2	0.2	2	0.04
	选厂尾矿(40%固体)		48	48	1.4	10	25
	最终排放液(32%固体)	8.0	0.3	0.3	0.2	<0.1	0.2

c　实例 3

国外某矿日处理金银复合矿石 100 t，金品位为 31 g/t，用 NaCN 进行浸出，过滤产出的尾矿一般含有系统所排出氰化物总量的 20%，贫液和泵仓水总计含其余 80% 的氰化物。

在采用 SO_2 - 空气法以前，是用两台串联的反应器来处理贫液，在第一台反应器中使用 $Ca(OCl)_2$ 和 $Ca(OH)_2$，由于尾矿池容量不够，所以未能达到污水排放标准。

在实验室研究结果的基础上，安装了一套经过改进的系统。在这一系统内尾矿浆是在两台串联作业的反应器内处理，往第一反应器中加入 $Na_2S_2O_5$，其作业情况见图 61-7。两台反应器使用了专门的压缩机。实验室和工厂中所得到的结果见表 61-19，最终尾矿浆中总氰质量浓度可达 0.1~0.3 mg/L。

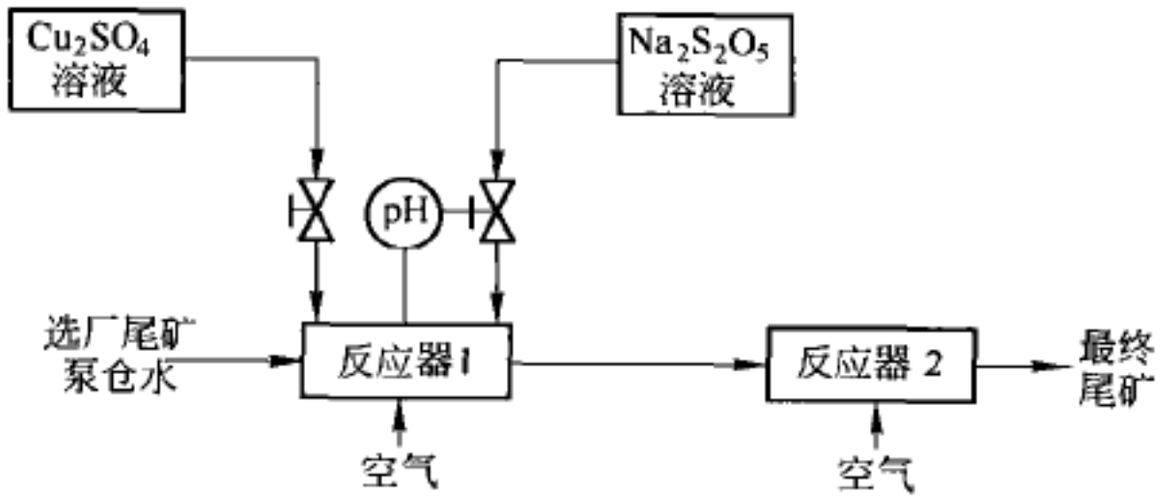


图61-7 国外某矿 SO_2 - 空气法示意图

表61-19 国外某矿处理结果

场所	液 流	pH值	处理结果/mg·L^{-1}				氰化物分布/%
			总氰化物	Cu	Fe	Zn	
工厂	泵仓水+选厂尾矿	11.0	240	20	6	90	100
	最终尾矿	8.0	0.1~0.3	1~5	0.3	0.1~0.2	0.2
实验室	泵仓水+选厂尾矿	10.8	230	46	6.2	57	100
	最终尾矿	8.2	0.3	0.9	0.1	<0.1	0.12

d 实例4

国外某金矿日处理能力为1300 t,矿石品位为3 g/t。采用浮选使金富集于硫化物精矿中,然后用氰化物浸出精矿,浸出尾矿送往扫选槽进行扫选,进一步回收石墨精矿。通常贫液量约为150 m^3/d。工艺过程中使用的水是通过将尾矿坝的上清液再循环而获得。为了获得最佳的贫液处理结果,采用碱氯化法曾做过大量工作,但由于在尾矿溶液中存在铁氰化物,使得尾矿坝中废水排放的速度受到限制,而且发现冬季这种铁氰化物会增加,因此给春季的废水排放带来了严重的问题。

采用 SO_2 - 空气法处理的流程见图61-8,处理结果见表61-20。工厂贫液处理结果没有实验室的处理结果好,可能是由于在工厂的反应器中搅拌不充分和空气分散作用不够好所致。这种方法使处理后的贫液达到低质量浓度氰化物并不是关键,因为处理后的贫液上清液中加入 $Na_2S_2O_5$,再将贫液上清液加入尾矿洗箱中,还能使氰化物进一步除去,所以排向尾矿坝最终尾矿废水中的氰化物质量浓度下降到0.3~2 mg/L。如果扫选槽再加入 $Na_2S_2O_5$,也会有助于进一步处理尾矿中总氰化物的质量浓度。

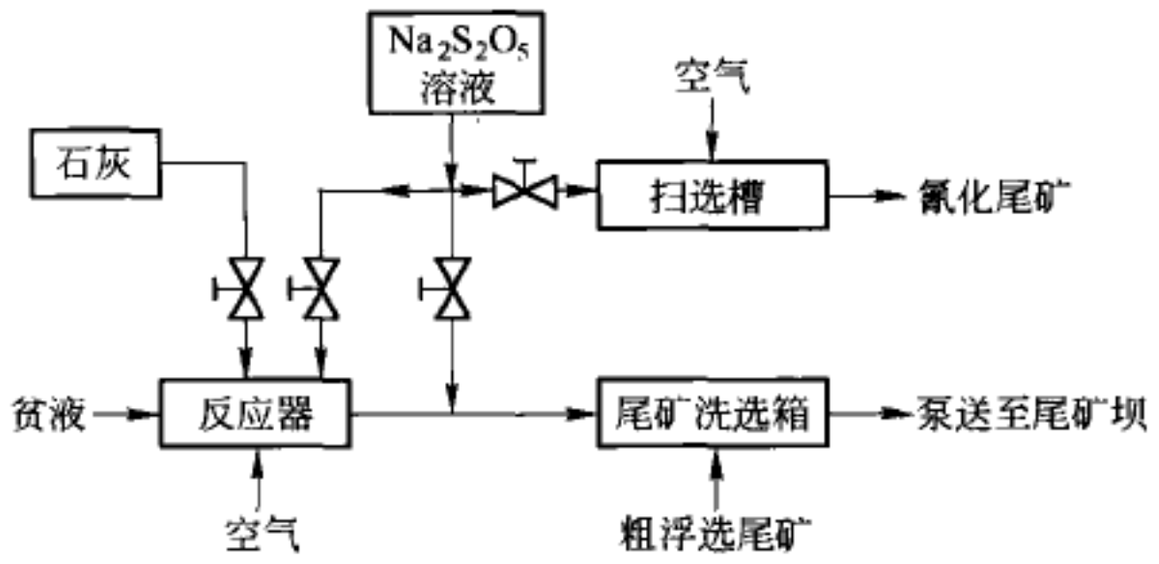


图61-8 国外某金矿选厂 SO_2 - 空气法示意图

表 61-20　国外某金矿选厂试验结果

场　所	液　流	pH 值	处理结果/mg·L^{-1}			氰化物分布/%
			总氰化物	Cu	Fe	
工厂	贫　液	11.0	1500	350	75	91~84
	处理后贫液	9.6	3~10	5~15	0.1~0.3	1
	选厂尾矿+处理后贫液	9.0	11~19	13~15	1.0~3.2	9~16
	排向尾矿坝的最终尾矿	8.7	0.3~2	0.5~5	0.1~0.3	<2
实验室	贫　液	11.8	2100	230	310	100
	处理后贫液	9.0	1.4	1.4	0.4	0.07

e　SO_2-空气法的推广应用

SO_2-空气法从发明至工业应用只有 2~3 年,1984—1989 年先后就有 17 家生产企业应用此工艺。而且,INCO 公司对 50 多种不同废液进行试验,都很适合。美国和加拿大许多金矿和银矿废水及其选矿尾液、金属抛光废液、炼焦炉和高炉洗涤水都广泛采用此工艺。一些典型的工业处理结果见表 61-21。

表 61-21　SO_2^- 空气法国外部分工业推广应用结果

公司名称	废水出处	pH 值	月均值/mg·L^{-1}			每克总氰药剂消耗/g		
			总氰化物	Cu	Fe	SO_2	Cu^{2+}	石灰
Equity 银矿公司	炭浸尾矿水	11.0	100	35	2	5.9	0.27	0
	流出液	8.0	1~5	2~5	0.2			
Mount Skuku 矿	尾矿浆废水	11.0	100	5.0	15	4.0	0.25	0
	流出液	8.2	0.9	1.0	0.2			
Mc Been 矿	废　液	11.5	370	30	20	4.0	0	4.0
		9.0	0.2	0.7	<0.2			
Lynngold 公司	尾矿池废水	8.7	100	10	2.0	6.0	0.10	8.0
		9.5	0.6	1.0	0.1			
Golosseum 矿	炭浆尾矿水	10.6	375	129	2.2	5.6	0.11	2.9
	流出液	8.7	0.4	1.5	0.2			
Ketza River 矿	炭浆尾矿水	9.8	150	8.0	<0.1	6.0	0.30	0
	流出液	8.4	5.0	15	<0.1			
Skylinc 公司	尾矿浆	10.5	450	300	10	6.0	0	0
	流出液	8.1	<1.0	2.0	0.3			
Kuntz 电镀厂	清洗液	9.5	150	90	2.8	8.0	0	0
	流出液	8.5	0.2	1.2	<0.2			

由表 61-21 可见,因科公司的 SO_2-空气法最显著的优点是氰化物去除彻底、试剂消耗少、费用低、适应性广。

61.2.3 过氧化氢氧化法

61.2.3.1 过氧化氢氧化法简介

过氧化氢氧化法处理黄金矿山含氰废水技术是由美国杜邦公司于 1974 年研究完成的。随后,美国的霍姆斯特克(Homestake)金矿采用过氧化氢法处理含氰废水获得满意效果。1984 年,德国设计的过氧化氢氧化法装置在巴布亚新几内亚的一座黄金氰化厂投入运行。目前,世界上约有 20 座黄金矿山应用过氧化氢氧化法处理含氰废水(浆)。

在国内,最早研究完成过氧化氢氧化法是长春黄金研究院。1996 年,该成果在山东省三山岛金矿应用效果良好,只因过氧化氢价格过高和来源有限而一直未能推广应用。目前,仅有几座矿山采用过氧化氢法作为二级处理方法,处理经酸化回收法处理后的低质量浓度含氰废水。随着国内过氧化氢价格的下降,这种处理含氰废水的方法将会得到广泛应用。

61.2.3.2 过氧化氢氧化法的基本原理

过氧化氢(俗称双氧水)在一般条件下不能氧化氰化物,只有在常温、碱性、有 Cu^{2+} 作催化剂的条件下,过氧化氢才能氧化氰化物。其化学反应式为:

$$CN^- + H_2O_2 \xrightarrow{Cu^{2+}} CNO^- + H_2O$$

反应生成的氰酸盐将通过水解生成无毒的化合物。金属络合氰化物(Cu、Zn、Pb、Ni、Cd 的络合物)也因其中氰化物被破坏而解离,最终处理后废水中氰化物质量浓度可降低到 0.5 mg/L 以下。

与二氧化硫 - 空气法的反应类似,废水中的 $Fe(CN)_6^{4-}$ 既不会被氧化成 $Fe(CN)_6^{3-}$ 也不会被分解,而是与解离出的铜、锌等离子生成 $Zn_2Fe(CN)_6$ 或 $Zn_2Fe(CN)_6$ 难溶物从废水中分离除去。但是,废水中的硫氰酸盐在碱性条件下不会与过氧化氢发生反应,由此可见,过氧化氢氧化法与二氧化硫 - 空气法的反应效果十分相似。

61.2.3.3 过氧化氢氧化法的特点

过氧化氢氧化法优点为:

(1) 能使可释放氰化物降低到 0.5 mg/L 以下,由于 $Fe(CN)_6^{4-}$ 的去除率较高,使总氰化物大为降低。

(2) 废水中 Cu、Pb、Zn 等重金属以氢氧化物及亚铁氰化物难溶物形式除去。

(3) 既可处理澄清水,又可处理矿浆。

(4) 设备简单,电耗低于氯氧化法和二氧化硫 - 空气法,易实现自动控制。

(5) 不氧化硫氰酸盐,药耗低。

(6) 过氧化氢的反应产物是水,故在反应过程中和反应后不会使废水产生二次污染。

(7) 处理后废水 COD 低于二氧化硫 - 空气法。

(8) 可实现废水循环。

过氧化氢氧化法的缺点为:

(1) 过氧化氢氧化法是破坏氰化物的方法,无经济效益。

(2) 国内大部分地区过氧化氢价格较高,生产厂家少,目前难以广泛应用。

(3) SCN^-不能被氧化,废水实际上仍然有一定毒性。

(4) 过氧化氢是氧化剂,腐蚀性大,运输使用有一定困难和危险。

(5) 产生的氰酸盐需要在尾矿库停留一定时间,以便分解生成 CO_2 和 NH_3。

61.2.3.4 过氧化氢的性质及生产方法

A 过氧化氢的性质

过氧化氢也叫双氧水,无色透明液体,分子式 H_2O_2,相对分子质量 34.0,相对密度 1.438,熔点 -0.89℃,沸点 151.4℃,溶于水、醇、醚,不溶于石油醚,极不稳定,遇热、光、粗糙活性表面、重金属以及其他杂质均会引起分解,放出氧和热,具有较强的氧化能力。过氧化氢是强氧化剂,在有酸存在下较稳定,有腐蚀性、毒害性。10% 以上浓度的过氧化氢接触皮肤,在表皮上发生白斑并拌有疼痛;25% 以上浓度则引起皮肤疼痛和形成水泡而发生剧烈化学烧伤,进入眼中则引起剧烈疼痛,损伤角膜,严重时甚至失明;吸入 260 mg/m^3 质量浓度的过氧化氢蒸气会引起支气管发炎,肺气肿甚至死亡。因此,车间允许最高质量浓度 3 mg/m^3。高浓度过氧化氢能使有机物质燃烧,与二氧化锰相互作用也能引起爆炸。

B 过氧化氢的生产方法

生产过氧化氢的方法有电解法和有机法两种。

电解法也叫过硫酸铵法,使用硫酸铵、硫酸、硫氢酸铵和水为原料,其化学原理为:

$$2NH_4HSO_4 \longrightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + H_2\uparrow$$

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow 2NH_4HSO_4 + H_2O_2$$

有机法也叫蒽醌法,使用氢气、氧气(或空气)以及 2 - 乙基蒽醌、有机溶剂(高沸点芳烃)和磷酸三丁酯为原料。

工业品过氧化氢为 27.5%、25% 及 60% 浓度的水溶液,一般用 20 ~ 25 kg 塑料桶包装,也可用不锈钢容器储存和运输。

61.2.3.5 过氧化氢氧化法反应条件及工艺设备

过氧化氢氧化法不需空气中氧参加反应,故可使用普通搅拌槽,工艺装置与氯氧化法相似,其区别在于工业品过氧化氢在常温下是不汽化的液体,直接计量、加入反应器即可,不需要类似的加氯装置和防止氯气逸出等设施,但需要配制和计量硫酸铜溶液的设备。

过氧化氢氧化法处理含氰废水的反应条件为:

(1) 反应 pH 值为 8 ~ 9.5。

(2) 过氧化氢加药比为(4 ~ 5):1。

(3) 催化剂(通常采用 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$)适量,废水含一定质量浓度铜时可不加。

(4) 连续反应或间歇反应均可。

(5) 反应时间为 1 h。

61.2.3.6 过氧化氢氧化法应用实例

A 国外应用实例

国外某黄金氰化厂采用过氧化氢氧化法处理尾矿库溢流水,处理规模 6500 m^3/d。处理工艺见图 61-9,处理效果、药剂消耗见表 61-22 和表 61-23。

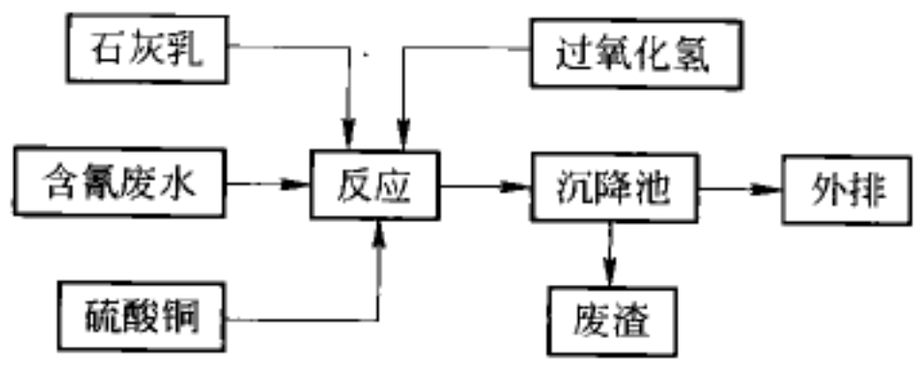


图 61-9 国外某氰化厂过氧化氢氧化法工艺流程示意图

表 61-22 国外某氰化厂过氧化氢氧化法处理效果

废水名称	废水中各组分质量浓度/mg·L^{-1}		
	总氰化物	CN^-	Cu
处理前废水	3	2	3
处理后废水	0.28	0.22	0.15

表 61-23 国外某氰化厂过氧化氢氧化法药耗量

药品名称	H_2O_2	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	石 灰
耗量/kg·m^{-3}	0.013	0.00246	0.35

B 国内应用实例

国内某金矿采用金精矿氰化—锌粉置换法提金工艺,产生的贫液用酸化回收法处理;酸化回收法产生的含氰废水 100 m^3/d,氰化物质量浓度低于 30 mg/L。经过沉降,分离出其中的硫氰化亚铜等难溶物后,用石灰乳进行中和,然后采用过氧化氢氧化法作为二级处理,处理后车间排放口总氰化物质量浓度低于 0.5 mg/L。药剂消耗见表 61-24。

表 61-24 国内某金矿过氧化氢氧化法药耗

药剂名称	H_2O_2/L·m^{-3}	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$/kg·m^{-3}	石灰/kg·m^{-3}
耗 量	1.5	0.2	10

61.2.4 自然净化法

自然净化法是将含氰污水排至尾矿坝,靠稀释、挥发、生物降解、氧化、沉淀吸附及阳光暴晒分解等自然作用,使氰化物得到处理,以减少氰化物的污染。

由于该方法需要含氰污水在尾矿库内长时间停留,不适宜人多地少的地区,而且受气候和地形的影响,库内停留时间往往达不到要求,处理效果会受到限制,尤其在冬季由于冰层的覆盖,使自净作用大大减慢,同时氰酸盐、金属络合物不能自然分解,所以往往达不到排放标准。

在国外,该方法应用较普遍,如苏联、加拿大等国家广泛应用。加拿大多美金矿采用该方法,冬季将贫液存于贮池中,到仲夏时节,将贫液排入尾矿坝进行自然净化;进入尾矿坝之前氰化物质量浓度为 100 mg/L,通过自然净化,尾矿坝外排水氰化物质量浓度降至为 0.1 mg/L。在国内,一些中小型矿山采用该方法。氰化厂废水在尾矿库内一般停留时间 1 ~3 d,个别尾矿库废水可停留 10 d 以上,由于曝气、光化学反应、共沉淀和生物作用,氰化物质量浓度逐渐降低。目前,绝大部分氰化厂都把尾矿库自然净化法作为去除氰化物的一种辅助手段,经处理装置处理后的废水再经尾矿库进行二级处理,使外排水中氰化物质量浓度进一步降低。由于这种方法没有处理成本,而且尾矿库的建设就是为了沉降悬浮物和贮

存尾矿，故具有很大的吸引力。

61.2.4.1　自然净化法的特点

自然净化法优点为：

（1）不使用药剂，处理成本低。

（2）与其他方法联合，也可作为二级处理方法。

（3）无二次污染。

自然净化法缺点为：

（1）对尾矿库要求高，必须不渗漏，库区汇水面积要大。

（2）受季节、气候影响大，在寒冷地区处理效果差。

61.2.4.2　自然净化法原理

经研究表明，自然净化法是曝气、光化学反应、共沉淀和生物分解四种作用的叠加，影响自然净化法处理效果的主要因素也是这四种条件的叠加。

A　曝气

含氰废水与大气接触，大气中的 SO_2、NO_x、CO_2 就会被吸收，使废水 pH 值下降。其主要化学反应式为：

$$CO_2 + OH^- \longrightarrow HCO_3^-$$

$$SO_2 + OH^- \longrightarrow HSO_3^-$$

随着废水 pH 值的下降，废水中的氰化物趋于形成 HCN。其化学反应式为：

$$CN^- + H^+ \longrightarrow HCN$$

废水中亚铁氰化物会与重金属离子形成沉淀物，这一反应促使重金属氰化物的解离。以 $Zn(CN)_4^{2-}$ 为例，其化学反应式为：

$$2Zn(CN)_4^{2-} + Fe(CN)_6^{4-} + 8H^+ \longrightarrow Zn_2Fe(CN)_6 \downarrow + 8HCN$$

在一定条件下，废水中的 HCN 将会逸入大气中。从动力学角度考虑，HCN 的逸出速度受以下因素影响：

（1）废水温度。废水温度高，HCN 蒸气分压高，有利于 HCN 逸出，而且水温高，水的黏度小，液膜阻力减少。

（2）风力。风力大，废水水面的搅动剧烈，气－液接触面积增大，酸性气体和 HCN 在气相扩散速度加快，水体内 HCN 的液相扩散也加快，酸性气体与水的反应加快。

（3）尾矿库汇水特性。尾矿库汇水面积大，水层浅，使单位体积废水与空气接触表面增大，风力对水体的搅动效果增大，有利于 HCN 的逸出和酸性气体的吸收。

（4）废水组成。废水中重金属含量高时，HCN 的形成和逸出由于受到络合物解离平衡的限制，速度明显变慢。

（5）废水 pH 值。废水 pH 值低，有利于重金属氰络物的解离和 HCN 的形成。

在曝气过程中，空气中的氧不断地溶于废水中。其传质速率也受液相扩散阻力的影响，表层溶解氧浓度高，底部溶解氧浓度低。溶解氧进入液相后，与氰化物发生氧化反应。其化学反应式为：

$$2Cu(CN)_2^- + 1/2O_2 + 3H_2O + 2H^+ \longrightarrow 2Cu(OH)_2 \downarrow + 4HCN$$

$$2CN^- + O_2 \longrightarrow 2CNO^-$$

$$CNO^- + 2H_2O \longrightarrow CO_3^{2-} + NH_4^+$$

含氰废水在尾矿库内,还会发生水解反应,生成甲酸铵;废水温度越高,水解速度越快。

这些反应的总和就是曝气的效果。为了提高曝气效果,必须提高废水温度,增加废水与空气的接触表面积,增大水体的搅动程度,这样才能保证 HCN 迅速逸入空气而氧迅速溶解于废水中,曝气条件受季节、地域影响较大。

B 光化学反应

废水中部分亚铁氰化物和铁氰化物在阳光紫外线的照射下,会发生如下反应:

$$Fe(CN)_6^{4-} + H_2O \longrightarrow Fe(CN)_5^{3-} \cdot H_2O + CN^-$$

$$4Fe(CN)_6^{4-} + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(CN)_6^{3-} + 4OH^-$$

$$4Fe(CN)_6^{3-} + 12H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 12HCN + 12CN^-$$

分解出的游离氰化物不断地被氧化、水解以及逸入空气中,达到了降低废水中氰化物浓度的目的。

逸入空气中的 HCN,在阳光紫外线作用下,与氧发生反应:

$$HCN + 1/2O_2 \longrightarrow HCNO$$

光化学反应与气温和光照强度有关,因此夏季除氰效果远比冬季好。

C 共沉淀作用

废水中亚铁氰化物还会形成 $Zn_2Fe(CN)_6$、$Pb_2Fe(CN)_6$ 之类的沉淀,与 $Cu(OH)_2$、$Fe(OH)_3$、$CaCO_3$、$CaSO_4$ 等聚集,共沉淀于水底,从而达到了去除重金属和氰化物的效果。其沉淀效果受 pH 值和废水组成的制约,pH 值低时沉淀效果好。

D 生物化学反应

当尾矿库废水中氰化物质量浓度很低时,破坏氰化物的微生物将逐渐繁殖起来,并以氰化物为碳、氮源,将氰化物分解成碳酸盐和硝酸盐。

生物化学作用受废水组成和温度影响,如果氰化物质量浓度高达 100 mg/L,微生物就会中毒死亡,如果温度低于 10℃,则微生物不能繁殖,生化反应也不能进行。

综上所述,自然净化法的效果受地理位置(南方、北方、高原、平原)、天气(阴、晴、气温、风力)、尾矿库(汇水面积、水深、水流速度)、微生物、废水组成(pH 值、氰化物质量浓度、重金属质量浓度),以及废水在尾矿库内停留时间等诸因素的影响。

61.2.4.3 自然净化法应用实例

A 实例 1

某全泥氰化厂尾矿库建在较厚(2~5 m)黄土层的沟内,废水无渗入地下水的可能。该地区干旱少雨,年蒸发水量大于降雨量,故尾矿库无排水。氰化物在尾矿库内自然净化,不再采用其他方法处理,节省了大量药剂、费用,降低了生产成本。

B 实例 2

某全泥氰化厂尾矿库不渗漏,含氰化物尾矿浆直接排入尾矿库,经自然净化再进行二级处理,使其达标排放。由于二级处理的是澄清水,而且氰化物质量浓度有较大的降低,故处理成本大幅度下降,处理效果较好。

C 实例 3

某黄金矿山采用浮选—金精矿氰化—锌粉置换生产工艺,其贫液用酸化回收法处理后,

残氰质量浓度为5～20 mg/L;经浮选废水(浆)稀释后,氰化物质量浓度为0.5～2 mg/L,进入尾矿库自然净化,外排水中CN^-质量浓度小于0.5 mg/L。

D　实例4

某氰化厂采用酸化回收法处理贫液,其酸性废水中氰化物质量浓度为5～10 mg/L,在2 m深的废水池内,经20 d的自然净化,氰化物降低到0.5 mg/L。

61.2.5　活性炭氧化法

61.2.5.1　活性炭氧化法简介

在应用炭浆工艺回收金的实践中,人们发现活性炭不仅能吸附金等贵金属以及铜、锌、铁等重金属,还吸附和破坏废水中的氰化物,对硫氰化物的吸附量也较大。在矿浆中活性炭质量分数仅2%左右,充入空气也很有限,然而活性炭的存在使矿浆中氰化物质量浓度降低20%～70%,这证明了活性炭吸附和破坏氰化物的能力很强。用活性炭去除氰化物始于40多年前,1968年试图用活性炭作催化剂,使氰化物被氧化为氰酸盐;但是,发现氰化物首先被吸附,而后才被催化氧化;铜离子的存在引起铜氰化物的形成,从而提高了活性炭的吸附能力,也增强了催化作用。铜可以负载到活性炭上,或者给入氰化液中,不断提供铜,会使氰酸盐水解成氨和二氧化碳。巴特勒(Battelle)学院曾经研究,用粒状活性炭而不需氧化可以去除氰化物;他们发现,在这个时间内很需要加铜(或镍)以保证氰化物的去除,不需要溶解氧的存在,但活性炭床层必须再生。在国内,活性炭氧化法的研究也比较多,除使用铜盐作催化剂外,还应用了一种S催化剂与铜盐一起作用,效果较好。1988年,长春黄金研究院在国内某金矿进行了工业实践,从活性炭上解吸金属和氰化物,但研究表明,活性炭的使用寿命比较短暂,这可能与活性炭的种类和性能有关。

61.2.5.2　活性炭氧化法的特点

活性炭氧化法优点为:

(1) 工艺设备简单,易于操作、管理。

(2) 仅消耗少量无机酸,有时需要硫酸铜作催化剂,故处理成本低。

(3) 投资小,与50 t/d全泥氰化厂配套的装置投资不到20万元。

(4) 在除氰的同时,对废水中的重金属杂质有较高的去除率。

(5) 能回收废水中的微量金、银,具有较好的经济效益。

活性炭氧化法缺点为:

(1) 只能处理澄清水,不能处理矿浆。

(2) 设备必须防腐处理。

(3) 当废水pH值高于9时,需加酸调节pH值,否则处理效果不好。

(4) 硅酸盐等在活性炭上凝结,会使活性炭失活报废,活性炭的再生效果不好,有待进一步解决。

(5) 可能产生含有HCN、$(CN)_2$的废气,如果其含量大,应采用吸收装置处理,否则可能会造成操作场所的空气污染。

(6) 当废水中含有较高质量浓度的硫氰化物时,活性炭的再生变得较为复杂。

61.2.5.3　活性炭的性质

活性炭由人工制造,所用原料有木材、果核、煤炭、石油以及农作物等,通过适当的方法

成形，然后进行活化，即生产出成品。活性炭的形状有粉状、球状、柱状和片状，其活化方法有水蒸气活化和氯化锌活化。因此，生产出来的产品性质差别很大。例如：黄金炭浆厂所用的吸附金活性炭一般为椰壳炭和杏核炭，其强度较好，耐磨；而处理含氰废水所用的活性炭一般为煤质炭，价格低，比表面积大，但强度差。活性炭厂家一般用吸苯量、碘值、比表面积和总孔隙率表示活性炭的吸附性能，这些指标分别在20～400 mg/L、600～800 mg/L、300～1000 m^2/g 和0.35～0.81 cm^3/g 范围。孔隙率越大，其他几个参数也越大，吸附能力越强而且吸附量也大；粒径越小，吸附速度越快；处理含氰废水一般选用比表面积大，粒度小的活性炭。

A 吸附性

吸附是活性炭的主要特征，它被看成是一种表面现象。当含氰废水通过活性炭时，活性炭表面对着相应的废水表面，两表面层包围的区间是一个界面；于是，就在这个界面区内，产生了吸附。活生炭的吸附既有物理吸附又有化学吸附。

活性炭对氰化物吸附时，重金属氰化物是以络合离子形式被吸附的，而游离氰络物是以 CN^- 形式和 HCN 形式被吸附的，因此降低废水 pH 值时，氰化物在活性炭上的吸附率就高。被吸附的氰化物没有在活性炭表面上发生氧化反应（生成 CNO^-）前，可以用酸将氰化物洗脱下来。

吸附速率取决于氰化物扩散到活性炭表面的速度和从活性炭外层扩散到内层未被占据表面的速度。这对于 HCN 气体来说并不难，但对于废水中的氰化物，则有一定的难度，因此在用新活性炭处理废水时，一开始吸附速度很快，但过一段时间外表面积已被占据，吸附速度由内扩散控制，吸附速度明显减慢。这也是在活性炭氧化法中选择小粒度活性炭的原因。

B 比表面积及孔结构

活性炭总活性表面积一般达300～1000 m^2/g，氰化物就是被吸附在活性炭表面上，比表面积越大的活性炭，其活性表面活性点（活性中心）就越多。然而，氰化物是否能被吸附还要看活性炭的孔结构如何，如果孔径小于 HCN 分子或络合物离子的直径，活性炭就不能吸附氰化物。一般认为，活性炭的微晶凝聚体中包含着形状不规则的缝隙连接网，在这种网中有大小不同的孔径，大孔为可吸附的分子进入内部提供通道，微孔则提供进行吸附的表面积。应该指出的是，并不是所有微孔的吸附性都一致，往往在不同的表面部位有特定性和选择性的吸附能力。活性炭的这种性质与制造工艺方法有关。

C 活性炭的催化作用

由于活性炭比表面积大，吸附效果好，含氰废水在与活性炭接触时则氰化物被活性炭吸附，而活性炭与空气接触时空气中的氧也被活性炭吸附，这样活性炭表面上的氰化物和氧的浓度比废水中的氰化物、溶解氧浓度高得多，而且反应的活化能也得以减小，发生氧化反应就比氰化物在废水中与氧发生反应容易得多。所以说，活性炭的催化作用就是富集反应物的作用和减少所需活化能的作用。

61.2.5.4 活性炭氧化法除氰机理

尽管活性炭能吸附氰化物，但活性炭氧化法除氰主要有氧化、水解和吹脱三种途径。根据条件不同，可以主要由一种或两种除氰途径起作用，其中前两种途径的前提是氰化物在活性炭上的吸附。

A 氰化物在活性炭上的氧化

当活性炭同时与废水和空气接触时,空气中的氧就会吸附在活性炭上,其吸附量高达10~40 g/kg,比水中溶解氧高数千倍。氧化学吸附在活性炭表面上,形成过氧化物和羟基酸官能团,与其他官能团构成活性表面。金属络合氰化物被吸引到这些活性表面上,便完成了络合氰化物的吸附过程。由于活性炭具有很大的比表面积和孔隙率,所以能大量吸附金属络合氰化物。据文献介绍,各种金属络合氰化物的吸附顺序为:$Au(CN)_2^- > Ag(CN)_2^- > Fe(CN)_6^{4-} > Ni(CN)_4^{2-} > Zn(CN)_4^{2-} > Cu(CN)_2^-$。

由于活性炭吸附氧过程产生了 H_2O_2,而且活性炭上氰化物质量浓度比废水中氰化物质量浓度高很多,在活性炭表面上发生过氧化氢氧化氰化物的反应,必然比在废水中进行反应容易得多。活性炭对 HCN 的物理吸附较明显,从而使废水中的氰化物得到较高的去除率。

废水中的铜离子在活性炭催化氧化法中起着很重要作用。一些文献认为,铜使 CNO^- 水解为氨和二氧化碳;也有文献认为,铜离子的存在使氰化物首先形成络离子,更易吸附在活性炭上。活性炭用铜盐浸渍后,其处理能力提高几倍。

废水中的重金属与碳酸盐等阴离子会形成难溶物而留在活性炭上,废水中的钙离子也会在活性炭上形成碳酸钙沉淀物,久而久之,活性炭的活性表面被金属杂质占满,而导致活性炭失活,需要进行再生。

B 氰化物在活性炭上的水解

吸附在活性炭上的氰化物在氧不足的条件下,会发生水解反应生成甲酸铵。这一反应的发生在水溶液中在常温下并不明显,但活性炭的作用会使这一反应的速度明显加快,生成的甲酸铵在加热时分解出 CO 和 NH_3。

C 活性炭的填料作用

由于活性炭的亲水性比其他填料好很多,所以活性炭所构成的填料塔应是一个良好的 HCN 吹脱塔。在活性炭氧化法工艺条件中,反应 pH 值为 6~9,因此 HCN 的吹脱率不会很高。氰化物挥发率与反应 pH 值关系见表 61-25。

表 61-25 氰化物在活性炭氧化法工艺中的挥发量

反应 pH 值	5.0	5.7	7.2	8.0
挥发的氰化物(以 CN^- 计)/%	15.1	13.2	11.2	9.6

61.2.5.5 活性炭的再生方法

活性炭使用一段时间后,由于杂质占据了活性表面以及孔道,使活性炭除氰能力大为降低,此时必须对活性炭进行再生。活性炭的使用周期由废水组成成分而定,组成成分越简单,废水中含铁、锌、钙等越低,使用周期越长。

由于活性炭上积累的杂质主要是以 $Zn_2Fe(CN)_6$、$ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$、$Fe(OH)_3$、$Fe(OH)_2$、$CaCO_3$、$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 形式存在,因此可以使用无机酸浸泡活性炭的方法进行再生。此时,生成的 Zn^{2+}、Fe^{2+}、Ca^{2+} 将从活性炭上脱附下来,而 Cu^{2+} 的一部分将占据活性表面,仍起催化剂的作用,多余的部分从活性炭上脱附,另外还会浸下普鲁士兰。同时,活性炭上吸附尚未氧化的氰化物以及 SCN^- 也会被酸洗下来。但是,在常温和非氧化性酸洗脱条件下,甲酸铵等洗脱和分解并不多,使总的洗脱率达不到较高水平。因此,酸再生炭的

除氰效果远不及新活性炭。

常用再生剂(洗脱剂)是 2% ~5% 的盐酸、硝酸或硫酸,硝酸的再生效果最好,盐酸的效果优于硫酸。活性炭在使用数个周期后,尽管进行酸洗再生,但其性能仍然不断降低,这是废水中有机物、硅酸盐等在炭上积累造成的,必须进行热再生(高温再生)才能恢复其活性。

高温再生法行之有效,而且具有再生成本低,设备投资小等特点。高温再生设备分电加热和煤、焦炭加热及燃气加热三种。可根据实际条件选择:如果再生量在 1 t/d 以下,可采用电加热式再生设备,如 JHR 系列内热式再生设备;如果处理量很大,应采用燃气、燃油或燃煤再生设备,如澳大利亚黄金矿山所用的多管式燃气再生炉。

61.2.5.6 活性炭氧化法工艺及设备

活性炭氧化法尽管有三种除氰途径,但在具体处理装置中,可能以其中一种为主。因此,有以氧化氰化物为主的活性炭催化氧化法,以水解为主的活性炭催化水解法,以吹脱为主的活性炭床吹脱法之分。这些方法的工艺、设备和工艺条件有很大不同。

A 活性炭催化氧化法

活性炭催化氧化法装置分为废水预处理、氰化物氧化、废水二次处理和活性炭再生四个部分。其工艺流程见图 61-10。

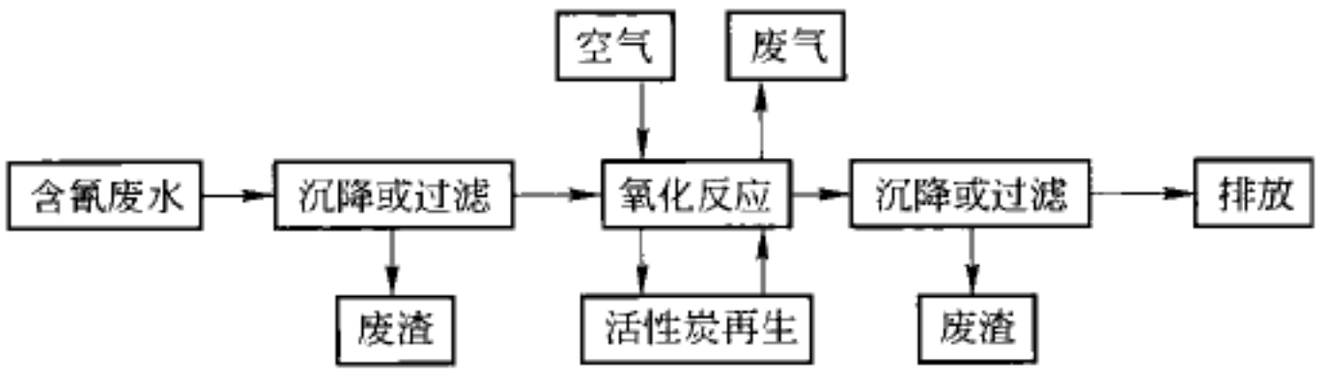


图 61-10 活性炭催化氧化法流程示意图

a 预处理装置

含氰废水中含有 Ca^{2+} 和 CNO^-,后者会不断地分解出 CO_3^{2-},而由于废水是碱性,空气中的 CO_2 也不断地被吸收到水中;废水中 CO_3^{2-} 将与 Ca^{2+} 形成 $CaCO_3$ 沉淀,这是水中悬浮物的主要成分。这些悬浮物如果进入反应塔与活性炭接触,将堵塞活性炭的微孔以及活性炭粒间的孔道,使活性炭失活,床阻力增大。另外,从尾矿库排出的废水往往还会有泥砂,必须在废水进入反应塔前对其进行处理。

一般选择过滤法对废水进行预处理,设备有活性炭过滤塔、活性炭过滤槽、纤维球过滤塔或布过滤器。其中,活性炭过滤槽具有投资少,能吸附废水中的金、银和一部分铜、锌,具有易于管理和脱泥(悬浮物、泥沙)等优点。

当废水 pH 值高于 9 时,必须用酸中和至 pH 值在 6 ~9 范围。在调节 pH 值过程中,可能出现沉淀物如 $Zn_2Fe(CN)_6$ 等,此时预处理装置较为复杂,包括中和、固液分离、过滤三个部分,而且应考虑容器密闭,防止 HCN 逸出,所用设备应严格防腐处理。

b 氰化物氧化装置

氰化物氧化由 2 ~3 台串联的氧化塔完成。氧化塔之间由水泵提升废水,空气并联进塔。氧化塔是活性炭催化氧化装置的中心设备。该塔的结构与吸附柱类似。

氧化塔应具备以下功能：

（1）氧化塔内均匀装填足量的活性炭，而且塔上部留有足够的空间，活性炭床单层高度一般不超过 1.5 m，过高时气体阻力大。

（2）气体从塔下部均匀地通过炭床，从塔上部排出。

（3）液体在塔上部喷洒在炭床上，均匀地流到塔下部而排出，无液泛发生。

（4）设有入孔，即装、卸活性炭孔和必要的视孔。

（5）设有活性炭再生所需的喷淋装置和排液装置。

（6）由于活性炭再生需要用酸性溶液或其他腐蚀性溶液浸洗，反应塔全部构件必须严格防腐。

c 活性炭湿法再生装置

该装置由两个溶液槽和一台防腐泵组成，一个槽用于配制酸洗液，另一个槽用于配制硫酸铜溶液。当采用淋洗再生方法时，淋洗后的废水流回槽内循环使用，淋洗时仍在通空气的条件下完成，所有槽、管线、阀门等必须严格防腐。

d 二次处理设施

经活性炭催化氧化法处理后的废水，可能含有一定量的悬浮物，重金属也可能超标，故需通过二次处理（如加入少量石灰）进行沉淀，进一步降低污染物的含量。二次处理设施可以是专门建造的沉淀池，也可用类似于前面提到的预处理装置。

B 活性炭催化水解法

活性炭催化水解法不需要空气，因此其装置与吸附柱类似。为了保证炭层的洁净也设有预处理装置，但处理后的废水直接排放。活性炭也需要再生，其再生方法与活性炭催化氧化法大致相同。

C 活性炭固定床吹脱法

利用活性炭表面的亲水性和填料功能，用活性炭填充塔作吹脱塔，可用来作为酸化回收法产生废水的二次处理，使氰化物降低到 2 mg/L 以下。由于以吹脱 HCN 为主，因此不必调节废水 pH 值；在 pH 值为 2 ~ 3 时，进行吹脱处理；其成本比采用化学法低得多，而且可回收废水中的金，处理后的废水经浮选废水稀释或自然净化即可达标。

61.2.5.7 活性炭氧化法应用实例

A 实例 1

某氰化厂采用全泥—锌粉置换工艺提金，其尾矿废水经尾矿库自净后，氰化物质量浓度为 30 mg/L，采用长春黄金研究院活性炭催化氧化法专利技术，仅经一台氧化塔处理，氰化物质量浓度降低到 2 mg/L 以下，反应 pH 值为 6.5 ~ 9，气液比为 80，废水处理能力为 3 $m^3/(t \cdot h)$。处理每吨废水消耗盐酸 0.1 kg、硫酸铜 0.05 kg，电耗 1 kW · h，设备投资约 4 万元。

B 实例 2

某氰化厂地处山区，采用全泥氰化—锌粉置换工艺提金，氰化尾液中氰化物质量浓度 70 mg/L 左右。在尾矿库自净后，氰化物质量浓度降低到 3 mg/L 左右。采用活性炭催化水解法工艺进行处理，经 3 台吸附柱后，废水中氰化物质量浓度达到排放标准，每年还可回收金 8 kg 以上。由于采用焚烧法处理载金炭，不对活性炭进行再生，不计活性炭的投资费用，处理废水仅耗电 0.05 kW · h/m^3。存在问题是冬季不能使用。

C 实例3

国内某氰化厂采用全泥氰化—锌粉置换工艺提金，处理能力50 t/d，用碱性氯化法工艺处理含氰尾液，但由于种种原因，尾矿库外排水中氰化物质量浓度经常高于0.5 mg/L。采用长春黄金研究院的活性炭催化水解法专利技术对废水进行二次处理，每年回收金1.5 kg左右。当废水中氰化物质量浓度小于5 mg/L时，处理后氰化物质量浓度达到排放标准，重金属(Zn、Cu、Fe等)的去除率也很高。由于该技术不使用动力，也不需要专人操作，其处理成本很低。

61.2.6 生物氧化法

61.2.6.1 生物氧化法简介

生物氧化法是能去除不同类型工业污水中氰化物的方法，可用于有色、冶金和焦炭、化学生产工业等含氰污水的处理。在曝气池、生物滤池和生物池中，采用生物氧化可清除工业污水中所含有的酚、氰化物和硫氰化物。该方法是起分解作用的微生物培养过程，其缺点是净化时间长，同时必须有氮源和碳源存在，需补加微生物所需的物质和氧来完成氧化过程。

1982年，加拿大霍姆斯特克采矿公司提出了在温度为10 ℃的条件下用细菌破坏氰化物的工艺过程，其效果很好，减少了游离氰化物及络合氰化物。20世纪90年代，J. H. Potgieter等使用真菌和微生物生产和利用氰化物的机理，研究了处理氰化物的方法。在国内，中国科学院微生物研究所在绍兴钢厂1978年建成了一座44 m×30 m×3 m的长方形自然氧化塘，利用水生植物凤眼莲对焦化厂酚、氰污水进行生物氧化处理。但是，在国内生物氧化法还没有应用到黄金工业。20世纪90年代，辽宁大学对生物曝气法进行了除氰试验研究。目前，长春黄金研究院针对黄金矿山含氰废水的生物氧化处理技术做了大量的试验研究，除氰效果非常理想，但还只处于试验研究阶段。

在国外，金矿尾矿中的氰化物采用序批式生物膜反应器(SBBR)处理工艺被开发出来。准备一个包括氰化物的渗透容器，将活性污泥中生长在氰化物废水中的微生物聚合后分离。实验室用SBBR在24 h的循环中，以氰化物作为主要的碳和氮来源，处理合成渗透物质。

61.2.6.2 生物氧化法原理

生物氧化法处理含氰废水分两个阶段：第一阶段是革兰氏杆菌以氰化物、硫氰化物中的碳、氮为食物源，将氰化物和硫氰化物氧化分解成碳酸盐和氨。对金属络合氰化物的分解顺序是Zn、Ni、Cu、Fe，对其硫氰化物的分解与此类似而且反应迅速，最佳pH值为6.7～7.2。第二阶段为硝化阶段，利用嗜氧自养细菌将NH_3氧化分解。

生物化学法根据使用的设备和工艺不同可分为活性污泥法、生物过滤法、生物接触法和生物流化床法等。生物化学法工艺包括菌种的培养、加入营养物等，其处理时间相对较长，操作条件严格(如温度、废水组成等必须严格控制在一定范围内)，否则，微生物的代谢作用就会受到抑制甚至死亡，而且设备复杂、投资很大，因此在黄金氰化厂的应用受到了限制。但是，生物化学法能分解硫氰化物，使重金属形成污泥从废水中去除，出水水质很好，因此对于排水水质要求很高，地处温带的氰化厂采用生物法比较合适。

61.2.6.3 生物氧化法的应用

国内外利用生物氧化法处理焦化、化肥厂含氰废水的报道较多。从1984年开始，美国

霍姆斯特克(Homestake)金矿用生物法处理氰化厂废水。英国将一种菌种固化后用于处理2500 mg/L的含氰废水,出水 CN^- 的质量浓度可降低到1 mg/L。

国外某金矿采用生物氧化法处理氰化厂含氰废水。将含氰废水通过其他废水稀释,使氰化物质量浓度降低到生物氧化法要求的质量浓度(小于10.0 mg/L)、温度(10~18 ℃,必要时开空调)、调节pH值(7~8.5),然后加入营养基(磷酸盐和碳酸钠)。废水处理分两段进行:两段均采用 ϕ3.6 m×6 m的生物转盘,30%浸入废水中以使细菌与废水和空气接触;第一段用微生物把氰化物和硫氰化物氧化成二氧化碳、硫酸盐和氨,同时重金属被细菌吸附而从废水中除去;第二段包括氨的细菌硝化作用,首先转化为亚硝酸盐,然后被转化为硝酸盐。第一段采用从工艺废水中事先经过驯化的两种适应较高氰化物和硫氰化物质量浓度的微生物,第二段采用分离出来的普通亚硝化细菌和硝化细菌。重金属被附着在转盘上不断生成的细菌微生物膜吸附,并随不断脱落的细菌微生物膜而被除去。通过加入絮凝剂使液固两相分开,清液达标排放,污泥排入尾矿库。该处理装置处理废水(包括其他废水)800 m^3/h,每个生物转盘直径3.6 m、长6 m,由波纹状塑料板组成。该处理厂总投资约1000万美元,其处理指标见表61-26。

表61-26 生物氧化法处理含氰废水效果 (mg/L)

废水名称	总氰化物	CN^-	SCN^-	Cu
处理前	3.67	2.30	61.5	0.56
处理后	0.33	0.05	0.50	0.04

61.2.6.4 生物氧化法的特点

生物氧化法处理的含氰废水,水质比较好,CN^-、SCN^-、CNO^-、NH_3、重金属包括 $Fe(CN)_6^{4-}$ 均有较高的去除率,排水无毒,尤其是能彻底去除 SCN^-。

生物氧化法缺点为:

(1) 适应性差,仅能处理含氰较低而且质量浓度范围波动较小的含氰废水。

(2) 温度范围窄,寒冷地方必须保证温室才能应用。

(3) 目前只能处理澄清水,不能处理尾矿浆。

61.2.7 OOT法

在国内外,OOT法被视为处理污染物的新技术,然而在处理水和污水时却多用于杀菌消毒。随着天然氧化剂技术的发展,OOT法对含氰废水的处理已进入实用阶段;其不仅可以彻底破坏硫氰酸盐,而且OOT法再联合紫外线的照射,也可使亚铁氰化物完全氧化,但费用会增加很多。从霍姆斯特克选金厂的半工业试验证实,该方法除了铁氰化物和亚铁氰化物以外,所有的氰化物都可以被破坏。在国内,目前,长春黄金研究院研发的OOT法深度处理尾矿库外排含氰废水技术,既可治理生活污水,同时又可净化循环废水,并已达到工业应用阶段。可见,OOT法优点是可以兼顾治理矿山的多种废水。

61.2.8 电化学氧化法

自1949年就出现了电化学氧化处理含氰污水的方法。英国曾用该方法处理电镀污水,而且许多年来金属电镀工业中就采用电化学法处理体积小的废液。曾获得电化学处理技术

专利的HAS反应器有限公司(HAS Reactors Ltd),对帕摩尔斯库墨切尔(Pa Monr Schumacher)选金厂采用电化学处理技术进行了现场处理贫液半工业试验,而后在安大略省帕木尔·苏玛克矿和美国的季安特耶洛奈夫矿落户。电化学法处理效果良好,可将金属和氰化物一起回收;但是,该方法还是不能有效去除亚铁氰化物。

金属氰化物溶液的电化学处理包括氰化物的电氧化(在阳极)和金属的电还原(在阴极)。在电还原时,络合金属氰离子在阴极还原,出现金属沉淀或沉积,并产生相应量的氰离子。在阳极电氧化,氰化物被转化为氰酸盐,溶液中的硫氰酸盐也被氧化为氰酸盐和硫酸盐。氰化物的氧化可以用加入食盐引起电氯化的方法来进一步增强。在电氯化中往溶液加入食盐,产生活性氯离子,像常规碱氯化法一样,可将硫氰酸盐氧化成氰酸盐。

HAS技术的独特性在于电化学反应器设计。它用碳纤维丝作为电极材料,在小尺寸电极上提供巨大的表面积,既能提高溶液的流通量又能提高电效率。HAS电化学装置试验结果表明,这个方法去除氰化物和回收氰化物及重金属是有效的,但不能去除铁氰化物。

试验中研究了两种操作方法:(1)氰化物和金属回收;(2)氰化物破坏和金属回收。第一种方法包括金属络合氰化物中的金属电还原及沉积和游离氰化物释放到溶液中,这一方法允许处理后的贫液返回到氰化系统。第二种方法在氰化物电氧化时生成氰酸盐,同时产生金属电还原和金属电沉积。其所需要的操作温度为60℃左右。

HAS反应器有限公司称此方法可以破坏氰化物,其费用大约相当于碱氯法的一半。可是在电化学系统中,真正的价值是氰化物的回收。

61.2.9 硫酸亚铁法

溶液中的亚铁离子与游离氰化物反应,生成亚铁氰酸盐。其化学反应式为:

$$Fe^{2+} + 6CN^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$$

这个反应过程有一个缺点,是在高温、低pH值和紫外线照射条件下,生成的亚铁氰酸盐不稳定,在使用硫酸亚铁处理氰化厂尾矿并利用这种尾矿进行露天采坑或地下采空区回填时,有可能发生溶液渗出而污染地下水。

在氰化物溶液中加入过量的硫酸亚铁时,氰化物可变为一种不溶的沉淀物$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$,即普鲁士蓝。可以说,用$FeSO_4$从溶液中除去氰化物的过程,是找到生成不可溶化合物的最佳条件过程。

对$FeSO_4$与CN^-的反应生成普鲁士蓝的摩尔比,按化学计量Fe与CN^-之比为0.39,但试验得出最佳摩尔比为0.5;沉淀普鲁士蓝的最佳pH值为5.5~6.5,而分解普鲁士蓝的pH值为10.5。氧的存在能将Fe^{2+}氧化生成亚铁氰酸盐和铁氰酸盐而不利于去除氰化物。在pH值低于4时,因为亚铁氰酸盐离子在酸性溶液中不稳定,生成五氰根亚铁配合物$[Fe(CN)_5 \cdot H_2O]^{3-}$,或迅速氧化成铁氰酸盐离子$Fe(CN)_6^{3-}$。

过量$FeSO_4$和CN^-反应生成的沉淀主要由不溶的普鲁士蓝$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$组成。在pH值为1~7时,普鲁士蓝沉淀稳定;但在碱性溶液中则不稳定,会迅速在溶液中分解成$Fe(CN)_6^{4-}$。在pH值高于7时,普鲁士蓝也形成各种不溶的铁氧化物$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$(n=1~3)。

按照环境保护法规要求,废水中的氰化物应降到一个特定水平,但不涉及固体中的氰化物,因此必须使硫酸亚铁法最佳化,以便生成普鲁士蓝沉淀而不生成可溶性的亚铁氰酸盐。

61.3　从含氰废水中回收氰化物的方法

61.3.1　酸化回收法(酸化—挥发—中和法)

向含氰废水(浆)中加入硫酸,使废水呈酸性,废水中的氰化物转变为 HCN。由于 HCN 蒸气压较高,向废水(浆)中充入气体时,HCN 就会从液相逸入气相而被气流带走;载有 HCN 的气体与 NaOH 吸收液接触并反应生成 NaCN,重新用于浸出。这种处理含氰废水(浆)的方法被称为酸化回收法。

61.3.1.1　酸化回收法的特点

酸化回收法使用硫酸、氢氧化钠等药剂,可有效回收废水中的氰化物、铜等物质。处理后,贫液中氰化物质量浓度一般低于 20 mg/L,最低可达到 3 mg/L。

酸化回收法优点为:

(1) 药剂来源广、价格低,废水组成对药耗量影响较小。

(2) 可处理澄清的废水(如贫液),也可以处理矿浆。

(3) 废水氰化物质量浓度高时,具有较好的经济效益。

(4) 废水通过尾矿库自净,可循环使用。

(5) 易实现自动化。

(6) 除了回收氰化物外,处理澄清液时,亚铁氰化物、绝大部分铜、部分锌、银、金也可以得到回收。

(7) 硫氰酸盐生成 CuSCN 沉淀,其去除量与铜浓度相当。

酸化回收法缺点为:

(1) 废水氰化物浓度低时,处理成本高于回收价值。

(2) 与相同处理规模的氯氧化法比较,投资高 4 ~ 10 倍。

(3) 冬季需要对废水(浆)进行预热,才能取得较好的氰化物回收效果。

(4) 对于一些氰化厂来说,经酸化回收法处理的废水还需进行二次处理才能达到排放标准。

61.3.1.2　酸化回收法的原理

HCN 是弱酸,稳定常数 $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$。酸性条件下,废水中的络合氰化物趋于形成 HCN。HCN 的沸点为 25.7 ℃、极易挥发,这就是酸化回收法的理论基础。从化学角度考虑,酸化回收法可分废水的酸化、废水中 HCN 的吹脱(挥发)和 HCN 气体的吸收三个步骤。

61.3.1.3　酸化回收法的主要消耗

酸化回收法处理含氰废水主要消耗硫酸、氢氧化钠和电力。为了达到良好的回收效果,处理前废水需要预热,故还消耗煤炭或电。一般不用电加热废水,其原因是成本太高。

A　酸耗

酸耗主要是使废水中的氰化物转变成 HCN,需向废水中加入 H_2SO_4 调节到所需的酸度(pH <2)。贫液为碱性,一般 pH = 9.0 ~ 11.0,需中和这部分碱才能达到所需的 pH 值。如果处理矿浆,矿浆中的碳酸盐会与硫酸反应生成 CO_2 气体,不仅消耗硫酸,而且影响处理效果。废水的总酸耗一般在 5 ~ 10 kg/m^3。

B 碱耗

酸化法用氢氧化钠溶液吸收循环载气中的 HCN，使其形成 NaCN 而得到回收。其碱耗量包括与 HCN 反应的消耗、与载气中其他酸性气体（如废水中的碳酸盐在酸化时生成 CO_2 进入载气中）反应消耗和保持吸收液残余碱浓度所需的碱。实际上，由于配制碱溶液时水质酸度影响及容器污染等原因，碱的消耗量可能稍大于理论计算数据。

C 电耗

按国内酸化回收法技术现状，电耗有如下几方面：

废水提升泵电耗	0.5 kW/m³
吹脱用风机电耗	1.5 kW/m³
碱液循环泵电耗	0.5 kW/m³
排风机电耗	0.5 kW/m³
酸泵及加酸系统	0.25 kW/m³
总电耗	3.25 kW/m³

这是使废水中氰化物降低到常见质量浓度时的电耗。如果追求更低的氰化物残余质量浓度，电耗将成倍增加。

D 热耗

为保证 HCN 能有足够的能量逸入气相，酸化回收法要求酸化液吹脱温度不低于 HCN 的沸点（25.7 ℃）。因此，一般应对酸化前的废水进行加热升温。通常采用专用锅炉或低压蒸气为热源，采用换热器加热（处理澄清液时）或蒸气直接加热（处理矿浆时）。夏季废水温度较高时可不用加热，冬季加热废水的蒸气耗量一般为 40～60 kg/m³。

61.3.1.4 影响氰化物回收率的因素

酸化回收法处理效果即氰化物的回收率与酸化程度、吹脱温度、吸收碱液浓度、废水组成、发生塔的喷淋密度、气液比、发生塔结构有较大关系。前四项由该方法的基本原理决定，后三项与设备性能有关。氰化物的回收率一般是指可释放氰化物的回收率。

A Cu 与 SCN^- 质量比的影响

在酸化过程中，几乎全部铜都与硫氰化物生成难溶的硫氰化亚铜。主要化学反应式为：

$$Cu(CN)_3^{2-} + 3H^+ + SCN^- \longrightarrow CuSCN\downarrow + 3HCN$$

大部分矿山废水中的硫氰化物浓度高于铜浓度，保证了铜氰络合物中氰化物的解离。

实际生产中，如果按废水中总氰化物回收率考察酸化回收法效果，可能回收率低，原因是废水中的铁、亚铁氰化物不能分解。因此，处理效果与废水中铁质量浓度也有关系。

B 酸度的影响

根据酸化回收法反应机理可知，不同的络合物由于其稳定常数不同以及酸化解离时生成的产物不同，其解离起始 pH 值和达到平衡时的 pH 值也不同。根据对某些废水的试验，$Zn(CN)_4^{2-}$ 的起始解离 pH 值约 4.5，$Cu(CN)_2^-$ 约为 2.5，而 $Fe(CN)_6^{4-}$ 在常温下即使 pH 值小于 1 时也不解离。在工业生产中为了较彻底地回收氰化物，一般控制处理后废水酸度为 1% 左右。

C 吹脱温度的影响

物质的蒸气压是温度的函数。如果温度低，则其蒸气压也低，当温度达到该物质的沸点时，其蒸气压称作饱和蒸气压。提高吹脱温度时，由于 HCN 的蒸气压升高，HCN 就更容易从

液相逸入气相。提高温度的另一个好处是减小了废水的黏度，提高了 HCN 通过液膜扩散到气体的速度。一般把废水加热到35～40 ℃，再酸化吹脱。吹脱温度与氰化物去除率并非成正比，随着吹脱温度的提高，氰化物去除率的增加幅度变小，过分提高吹脱温度在经济上并不合理。

D　吸收液碱浓度的影响

HCN 为弱酸，故吸收液必须保持一定的碱度才能保证 NaCN 不水解。由于吸收液是批量加入、循环使用，实践表明，当吸收液中 NaOH 残余量降低到 1% 以下时，HCN 的吸收率开始降低，载气中 HCN 的残余浓度增高，导致处理后贫液残留氰化物浓度增高。理论上，吸收液 pH 值应大于 10。工业生产中，吸收液中 NaOH 降低到 1% ～2% 时，就应停止循环使用，输送到氰化工段，更换新的吸收液。

E　发生塔喷淋密度的影响

单位时间、发生塔空塔单位截面积上通过的废水量称为喷淋密度，其单位是 $m^3/(m^2 \cdot h)$。这一工艺参数由多方面因素决定，如塔填料种类、装填形式、填料层高度、载气流的线速度、液体进塔时分布的情况（分散程度）等。其规律是喷淋密度达到某一值时，HCN 的吹脱率最高。喷淋密度一般选择为 10～15 $m^3/(m^2 \cdot h)$，可通过试验确定最佳值。

F　发生塔气液比的影响

单位时间内通过发生塔的气体和液体的体积比称为气液比。发生塔气液比决定 HCN 从液相向气相扩散的动力学特性。气液比越大，气体中 HCN 浓度越低，液相的 HCN 越容易逸出。HCN 的扩散受液膜阻力控制，如果气液比增大，则液膜阻力减小，扩散速度加快，但过大的气液比会造成液泛以及使发生塔的气阻增加，且增加动力消耗，在经济上不合理。气液比一般为 300～1000。

G　HCN 的回收率极限

根据亨利（Henry）定律，在恒温状态下，稀溶液中溶质在气相中的平衡分压 p_B 与溶质在溶液中的质量分数 x_B 成正比：

$$p_B = k_{x,B} x_B \tag{61-1}$$

式中　p_B——挥发性溶液 B 在气相中的平衡分压；

x_B——挥发性溶液 B 在溶液中溶解的摩尔分数；

$k_{x,B}$——与温度、溶质和溶剂性质有关的常数，称为“亨利常数”。

$k_{x,B}$是物理常数，温度增高，$k_{x,B}$增大。在一定的温度下，随着 HCN 从液相的不断逸出，x_B 不断减小，p_B 不断减小；尽管吹脱条件不变，单位时间 HCN 的逸出量将不断减少。液相氰化物质量浓度降低到一定程度后（与废水组成有关），氰化氢的吹脱速度极慢，因此片面地追求较低的残余氰化物质量浓度必然会使动力消耗大为增加，一般残余氰化物降低到 2～5 mg/L 比较经济。

当废水温度增高时，由于 $k_{x,B}$增加，p_B 增加；在同样吹脱条件下，残余氰化物质量浓度降低，但水蒸气产生量增大，使吸收液浓度变小，体积增大。为提高去除效果，可提高废水温度，增加气液比，降低废水 pH 值，具体应该以最佳经济效益为原则。

H　废水中铜等物质的去除情况

铜以 CuSCN 和 $Cu_2Fe(CN)_6$ 难溶物形式从废水中除去，但在正常情况下，即废水中 Zn、Pb 含量足以使 $Fe(CN)_6^{4-}$ 全部沉淀时，铜则无法形成难溶的 $Cu_2Fe(CN)_6$。废水中的 SCN^- 一般远大于 Cu 浓度（烧渣氰化例外），故铜几乎全部与 SCN^- 生成 CuSCN 沉淀物而从废水

中除去，其残余质量浓度仅为2～10 mg/L，去除率极高。SCN^-的去除率受铜含量的限制，除了与铜生成沉淀物的部分外，其余部分仍留在溶液中。由于废水含银有限，银对SCN^-的去除作用很小。

废水中锌主要与$Fe(CN)_6^{4-}$生成难溶沉淀物$Zn_2Fe(CN)_6$而除去。一般采用锌粉置换的氰化厂，废水含锌量远比含$Fe(CN)_6^{4-}$高得多。因此，$Fe(CN)_6^{4-}$能全部沉淀而从废水中去除，而大部分锌以Zn^{2+}形式存在于酸性废水中。如果中和废水，则锌一部分将与残余的CN^-生成$Zn(CN)_2$沉淀而除去，另一部分形成$Zn(OH)_2$沉淀。

61.3.1.5 酸化回收法工艺和设备

国内外酸化回收法技术水平基本相同，其工艺大致可分为5个部分，即废水的预热、酸化、HCN的吹脱（挥发）、HCN气体的吸收、废水中沉淀物的分离等装置，见图61-11。

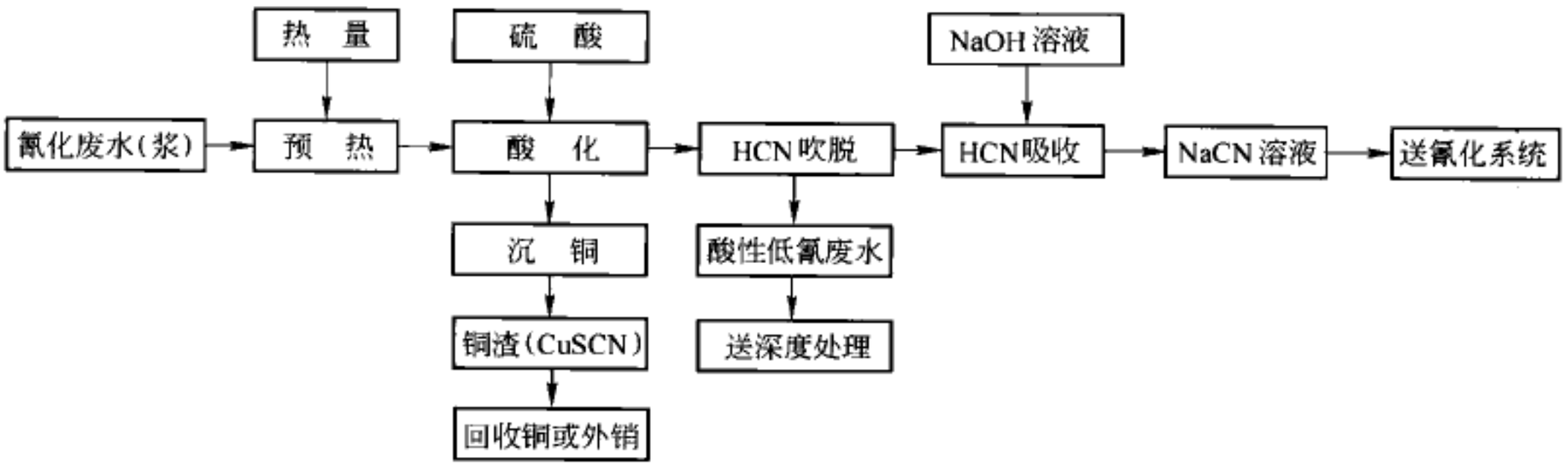


图61-11 酸化回收法工艺流程示意图

沉淀物分离过程也可以放在酸化后，HCN吹脱前。其优点是避免了沉淀物堵塞HCN发生塔填料，缺点是沉淀物中带有高质量浓度氰化物酸性溶液，在沉淀物干燥过程中HCN的逸出有使人中毒的危险，同时也会降低氰化物的回收率。沉淀物分离设备必须防腐、密闭，因此会导致设备投资增加。

一般采用间接加热方式进行预热，其优点是防止锅炉结垢。一般发生塔和吸收塔结构相同，使用塑料阶梯环填料效果好，质量轻，可承受较大的气液比和沉淀物堵塞。硫氰化亚铜等沉淀物粒度很小，一般都利用沉淀槽进行沉淀分离，如果适当地加入聚丙烯酰胺絮凝剂，则可以使用过滤方法分离出硫氰化亚铜渣。

61.3.1.6 酸化回收法应用实例

国内某黄金冶炼厂采用酸化回收法处理金精矿氰化贫液。该装置采用一次吹脱一次吸收工艺，通过自然沉淀法分离铜渣。采用长春黄金研究院的设计，发生塔和吸收塔使用聚丙烯阶梯环填料，高位槽与水射器相结合加酸方式，再用活性炭吸附废水中的金、银，处理后废水中氰化物质量浓度不超过3 mg/L，金、银回收率接近100%，运行以来获得了良好的经济效益。

61.3.2 两步沉淀法（酸化－沉淀－碱中和）

61.3.2.1 两步沉淀法简介

两步沉淀法是基于酸化回收法的基础上发展起来的一种含氰废水净化方法。与酸化回收法相比，酸化后废水不进行吹脱和吸收，沉淀出金属杂质后直接进行中和，再次沉淀

出的澄清废水返回氰化工艺流程循环使用，故称两步沉淀法。生产实践表明，两步沉淀法可实现含氰废水的全部循环使用，同时可回收有价金属和部分氰化物，具有较好的经济效益。

61.3.2.2　两步沉淀法化学反应机理

金的氰化是一系列极其复杂的化学反应过程。在金浸出溶解时，伴生矿物竞相溶解，金沉积时杂质离子也竞相还原。因此，贫液循环使用前，应首先消除干扰氰化和置换过程的杂质离子的影响。

A　杂质元素的化学反应

氰化浸出过程中，除了伴生矿物与金竞相浸出外，随着氰化贫液的循环使用，其中的杂质离子逐渐积累，并参加化学反应消耗氰化物和氧。从反应动力学上看，杂质离子质量浓度的增加，使能斯特扩散层加厚，化学反应过程中质量传递速率降低，导致反应减缓，影响金的有效浸出。在金沉积时，它们也竞相还原。其主要化学反应式为：

$$2Cu^{2+} + 4CN^- \longrightarrow Cu_2(CN)_2\downarrow + (CN)_2$$

$$Cu_2(CN)_2 + 4CN^- \longrightarrow 2Cu(CN)_3^{2-}$$

$$Zn^{2+} + 4CN^- \longrightarrow Zn(CN)_4^{2-}$$

$$S + CN^- \longrightarrow SCN^-$$

$$4Cu(CN)_3^{2-} + 3Zn \longrightarrow 4Cu + 3Zn(CN)_4^{2-} + 2e$$

$$S^{2-} + Zn \longrightarrow ZnS\downarrow + 2e$$

除此之外，砷、锑、铜、镍和钴对金的沉积均有一定的不利影响，汞在低质量浓度时有助于沉积，但由于形成胶状沉淀物会破坏金沉积，高质量浓度汞（大于 50 mg/L）则会严重影响金的沉积效率。铅的行为与汞类似。

B　酸化沉淀反应

利用无机酸（硫酸、盐酸等）使氰化贫液逐步酸化，当 pH 值调节至 2 左右，稳定的金属络合氰化物被破坏，解离出来的络合氰化物以氢氰酸存在于溶液中，并产生一系列金属氰化物沉淀。这类沉淀在 pH 值升高时还会再溶解。因此，酸化过程中控制 pH 值是至关重要的。而铜离子还形成 $Cu_2(CN)_2$ 沉淀。其主要化学反应式为：

$$CN^- + H^+ \longrightarrow HCN$$

$$2Cu(CN)_3^{2-} + 4H^+ \longrightarrow Cu_2(CN)_2\downarrow + 4HCN$$

$$2Cu(CN)_3^{2-} + 2SCN^- + 6H^+ \longrightarrow Cu_2(SCN)_2\downarrow + 6HCN$$

$$Zn(CN)_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 4HCN$$

贫液中，$Fe(CN)_6^{4-}$ 酸化时不易离解，而与其他阳离子 M^{2+}（M 通常是 Cu、Zn、Fe）形成不溶沉淀。化学反应式为：

$$2M^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \longrightarrow M_2Fe(CN)_6\downarrow$$

因此，酸化沉淀后应进行固液分离。

61.3.2.3　两步沉淀法工业实践

由于氰化贫液在工艺中循环时，杂质离子随着时间的延长逐渐积累，当其质量浓度达到某一极限值时，就会影响氰化效率。而铜在氰化生产工艺流程中积累过多，则会严重干扰整个工艺过程。所以，为保证最佳的工艺指标，必须把杂质（特别是铜）离子质量浓度控制在

某一水平上。根据上述化学反应机理，酸化处理可将铜离子转为不溶性 CuCN 和 $Cu_2(CN)_2$ 沉淀，这对生产工艺是有利的。

A 贫液循环周期

不经处理的贫液直接返回氰化工艺，随着废水循环时间的延长，浸出液中杂质离子质量浓度呈增加趋势。工艺试验过程中发现，当废水循环到第 4 个月时，金置换作业出现异常；贫液含金量偏高。随后，采用高碱度处理消除了铜的影响，使金置换处于正常生产。但是，氰化浸出作业在工艺参数和操作条件未变的情况下，则出现了氰渣品位升高(5 g/t 以上)的异常情况。此时，铜离子质量浓度已高达2250 mg/L。液体经处理后，重新返回工艺中，此现象消失。所以，在通常情况下，以液体循环时间不超过 4 个月，或液体中铜质量浓度不超过 2000 mg/L 为宜。

B pH 值

在酸化阶段，金属离子随着贫液 pH 值逐步变低而发生变化。大部分金属离子在 pH < 4 时变化不大，当废水的 pH 值降至 3 ~ 2 时，所有金属的质量浓度急剧下降。pH < 2 时，氰化物几乎全部以水溶性的氢氰酸形式存在；金属络合氰化物大多分解，释放出游离氰化物和金属离子，其中的 Cu、Zn、Fe 形成相应的沉淀物。因此，酸化沉淀阶段 pH 值取 2 为宜。酸化沉淀经过滤后，清液用碱中和，中和至适合氰化生产(pH = 10 ~ 11)为宜。酸化沉淀可有效去除金属离子，处理后游离氰质量浓度也会大幅度升高。

C 沉淀沉降时间

酸化处理氰化贫液时，由于产生大量难沉降的胶状沉淀物，导致沉降时间增加，同时也给过滤作业带来了困难。一般当贫液中铜质量浓度大于 2000 mg/L 时沉降速度较快，4h 可形成稳定的压缩层。当铜质量浓度小于 1300 mg/L 时，沉降时间需 6 h 甚至高达 8 h。因此，在不影响氰化工艺正常进行的情况下，将循环水中铜质量浓度控制在 1800 ~ 2000 mg/L 的范围内，自然沉降时间可定在 3 ~ 5 h；碱中和后主要形成硫酸钙和铜的氢氧化物胶体沉淀，其沉降时间长达 12 h。为避免贱金属再度进入工艺中，最佳的选择是将中和沉淀后的清液作为最后工序的洗涤水，即使少量沉淀混入，也可在脱水时使其进入滤饼，并随尾渣一起去除。

D 效果

工业生产实践表明，两步沉淀法处理后贫液全部返回氰化工艺系统作为洗涤水使用，对氰化工艺指标无不利影响，氰化总回收率还略有提高。

61.3.3 溶剂萃取法

61.3.3.1 溶剂萃取法简介

溶于水相的溶质与有机溶剂接触后，经过物理或化学作用，部分或几乎全部转移到有机相的过程称为液液萃取，又称溶剂萃取或抽提。通过这一过程来抽提(萃取)、分离溶质的方法称溶剂萃取法。溶剂萃取过程的有机相，称为溶剂相或溶剂层。

溶剂萃取法是一种分离技术，主要用于物质的分离和提纯，具有装置简单、操作容易的特点，既能用来分离、提纯大量物质，更适合于微量或痕量物质的分离、富集，广泛应用于分析化学、原子能、冶金、电子、环境保护、生物化学和医药等领域。

在黄金行业中，用溶剂萃取法提取纯金、银已有许多研究。用溶剂萃取法从含氰废水中

提取铜、锌的研究也多有报道。在中国，1997 年由清华大学和山东省莱州黄金冶炼厂合作完成了溶剂萃取法从氰化贫液中分离铜的工业试验，取得了较好的效果。在国内外，溶剂萃取法技术工业应用已经多年。

61.3.3.2　溶剂萃取法基本原理

溶剂萃取的基本原理是利用溶质在两种互不相溶（或微溶）的溶剂中溶解度或分配系数的不同，使化合物从一种溶剂内转移到另外一种溶剂中。经过反复多次萃取，将绝大部分的化合物提取出来。能斯特分配定律是溶剂萃取化学的最基本定律，是萃取方法理论的主要依据，物质对不同的溶剂有着不同的溶解度。在两种互不相溶的溶剂中，加入某种可溶性的物质时，它能分别溶解于两种溶剂中。实验证明，在一定温度下，该溶质与此两种溶剂不发生分解、电解、缔合和溶剂化等作用时，此化合物在两液层中之比是一个定值，属于物理变化，则：

$$c_A / c_B = K \tag{61-2}$$

式中　K——分配系数，在一定温度下，K 为常数，与被萃取物的总量无关；

c_A，c_B——分别为物质在有机相和水相中的浓度。

由于两相中被萃取物常具有多种存在形式，故常用分配比 D 代替分配系数 K。分配比定义为有机相中被萃取物的总浓度与水相中被萃取物的总浓度之比。显然，D 值不是一个常数，它随萃取条件的变化而异。萃取率则是指萃入有机相物质的量占两相中物质总量的百分数。

在萃取时，若在水溶液中加入一定量的电解质（如氯化钠），利用“盐析效应”以降低有机物和萃取溶剂在水溶液中的溶解度，常可提高萃取效果。要把所需要的溶质从溶液中完全萃取出来，通常萃取一次是不够的，必须重复萃取数次。

在无机物质萃取中，常常使用的萃取剂是指能与被萃取物有化学结合，生成的萃合物能溶于有机相的有机试剂。按照萃合物的生成机理不同，无机物萃取体系一般分成三类：(1)螯合物萃取体系。由螯合剂与萃取离子形成稳定的螯合物，而被有机溶剂萃取。这类体系常用于萃取痕量组分。(2)离子缔合萃取体系。由金属络阴离子与大体积的有机阳离子缔合，形成离子对，而被有机溶剂萃取。(3)协同萃取体系。由金属离子与两种或两种以上萃取剂形成混合配合物，而被有机溶剂萃取。

萃取过程得到富集水相中某种物质或几种物质的有机相叫萃取相。经过萃取分离出某种物质或几种物质的水相叫萃余液。通过反萃将萃取相的被萃取物分离出去才能使有机萃取相循环使用。有机萃取相一般由三种物质组成，即萃取剂、稀释剂和溶剂；有时还要在萃取剂中加入一些调节剂，以使萃取剂的性能更好。从氰化物溶液中萃取有色金属氰络物一般用高分子有机胺类，如氯化三烷基甲胺（N_{263}），稀释剂为高碳醇，溶剂为磺化煤油。

对于含铜氰络离子的萃取相，可用氢氧化钠溶液将铜氰络离子从萃取相中反萃出来，得到含铜氰络合物浓度极高的溶液。通过电解法可以将这种溶液中的铜沉积下来，而电解废液可用于氰化过程；也可通过酸化回收法处理含铜氰络合物的萃取液，回收氰化物和铜，产生的废液用石灰中和、澄清后返回氰化工艺中。萃余液即经过萃取法处理的水相再经过除油可用于氰化工艺中。

为了在有限的时间内完成萃取过程，一般设多级萃取和多级反萃取，以此增加被分离物质在有机相中的富集比，提高传质速率。

61.3.3.3 溶剂萃取法萃取设备

萃取所用的设备主要有混合沉降器、填料塔、筛板塔和喷淋塔四种类型。近年来，又出现了外加能量的脉动填充塔和筛板塔以及分离密度差较小的离心分离器。最常用的是混合沉降器，见图 61-12。

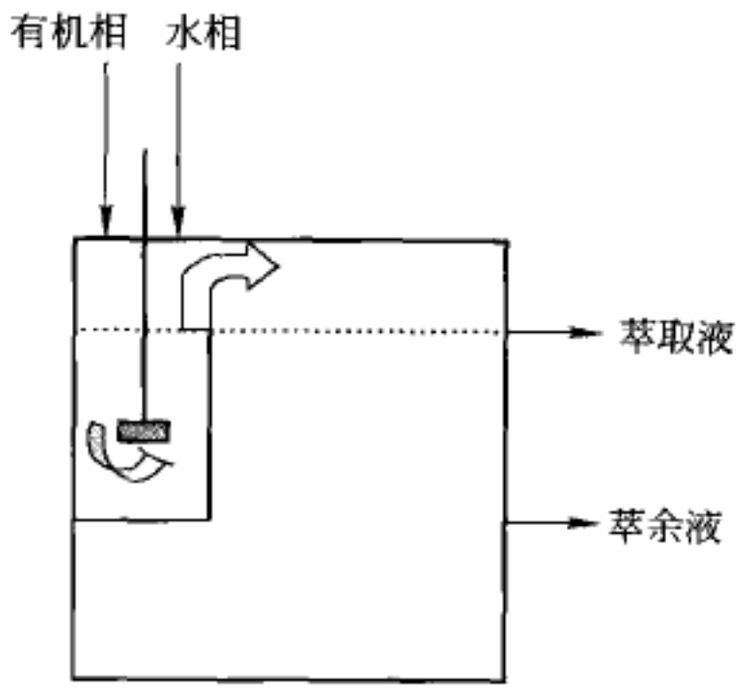


图 61-12 混合澄清萃取设备示意图

61.3.3.4 溶剂萃取法工艺参数及流程

工业试验所选用的萃取剂是 N_{235}，即一种混合叔胺，调整剂是异辛醇，稀释剂是磺化煤油。3 种有机物的比例是 3:3:6。在使用前，要预先对萃取剂进行质子化处理，即用酸处理。其化学反应式为：

$$R_3N_{(O)} + HA_{(W)} \longrightarrow [R_3NH]^+A^-_{(O)}$$

HA 可以是盐酸、硫酸或硝酸。

萃取铜、锌氰络合物的化学原理为：

$$3[R_3NH]^+Cl^-_{(O)} + Cu(CN)_4^{3-} \longrightarrow Cu(CN)_4[R_3NH]_{3(O)} + 3Cl^-_{(W)}$$

$$2[R_3NH]^+Cl^-_{(O)} + Zn(CN)_4^{2-} \longrightarrow Zn(CN)_4[R_3NH]_{2(O)} + 2Cl^-_{(W)}$$

负载铜、锌氰络合物离子的有机相可用 NaOH 溶液进行反萃取。其化学反应式为：

$$Cu(CN)_4[R_3NH]_{3(O)} + 3OH^-_{(W)} \longrightarrow 3R_3N_{(O)} + Cu(CN)^{3-}_{4(W)} + 3H_2O$$

$$Zn(CN)_4[R_3NH]_{2(O)} + 2OH^-_{(W)} \longrightarrow 2R_3N_{(O)} + Zn(CN)^{2-}_{4(W)} + 2H_2O$$

清华大学的研究指出：所得到的铜、锌氰络合物浓度较高，可以通过电解法将其中的铜、锌还原成金属，而其中的氰化物可重新用于氰化工艺中。

工业试验完成时，这种反萃液采用该厂原有的酸化回收法装置处理。所产生的含硫酸及铜、锌的废水用石灰中和，分离出难溶物的废液重新用于氰化工艺中。

工业试验采用的工艺参数为：

质子化所用盐酸浓度	4 mol/L
质子化级数	1 级
质子化相比	O/W = 1:1
萃取级数	4 级
萃取相比	O/W = 1:1
反萃取级数	2 级
反萃取相比	O/W = 5:1
处理能力	60 m^3/d(2 套设备总处理能力)

工业试验装置的工艺流程见图 61-13。

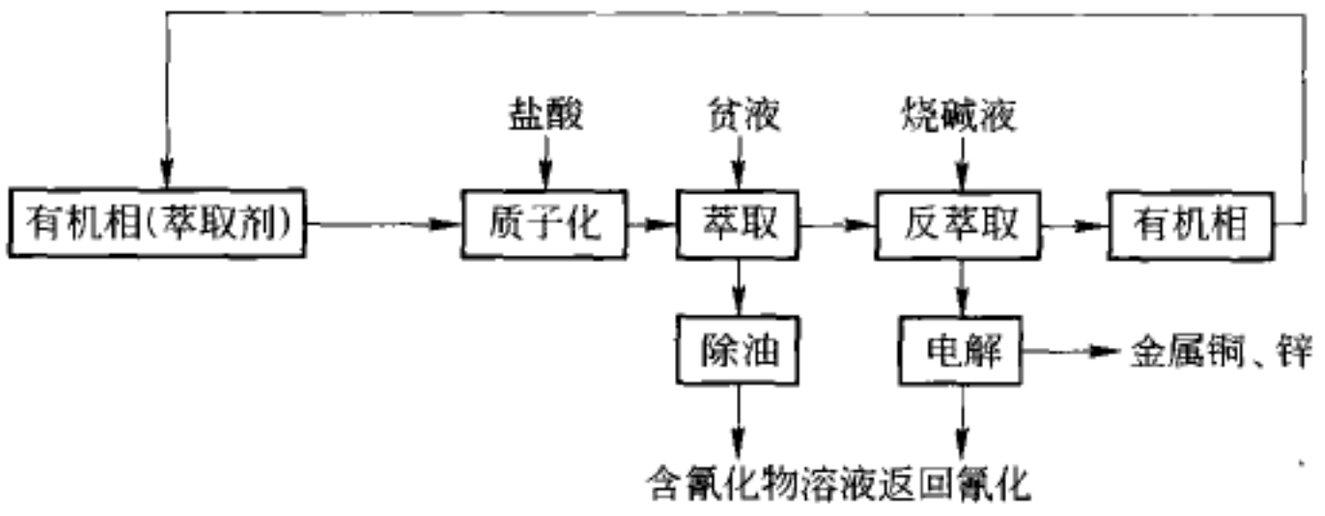


图 61-13 萃取法工艺流程示意图

61.3.3.5　萃取法工业试验结果

工业试验装置于1996年10月建成，同年12月完成调试。1997年1月开始运行，其运行结果见表61-27。

表61-27　1997—1998年运行平均结果

年　份	贫液/g·L^{-1}	萃余液/g·L^{-1}	反萃液/g·L^{-1}
1997	8.30	0.29	39.70
1998	7.81	0.36	38.60

注：1998年为前10个月数据。

萃取法产生的萃余液用于氰化工艺中，金浸出率和氰化物加入量的变化见表61-28。

表61-28　各年度氰化浸金平均结果

年　份	氰原金品位/g·t^{-1}	氰渣金品位/g·t^{-1}	金浸出率/%	氰化钠加入量/kg·t^{-1}
1995	61.30	1.49	97.59	7.05
1996	64.40	1.71	97.06	8.05
1997	72.10	1.96	97.30	8.91
1998	76.34	1.37	98.17	7.87

注：1998年为前10个月的平均数据。

实践证明，通过萃取法处理的贫液返回氰化厂使用，不但没有对氰化指标产生有害影响，相反还提高了浸出率，减少了氰化钠用量。

萃取法处理成本及经济效益情况见表61-29。

表61-29　萃取法处理成本及经济效益

序　号		项　目	单　位	单价/元	单耗/kg·m^{-3}	单位产出/kg·m^{-3}	金额/元
		总成本					77.79
	1	材料费					71.69
	(1)	硫酸	kg	0.40	17.80		7.12
	(2)	盐酸	kg	0.50	50.00		25.00
一	(3)	液碱	kg	0.40	90.00		36.00
	(4)	有机物	kg	17.79	0.05		0.89
	(5)	其他					2.68
	2	动力费					6.10
		电	kW·h	0.61	10.00(kW·h)/m^3		6.10
		收入					216.19
二	1	氰化钠	kg	10.00		17.64	176.40
	2	铜	kg	5.80		6.86	39.79
三		利税					138.40

1997年1月至1998年10月，共处理贫液24778 m^3，产铜170 t，回收氰化钠437 t，经济效益343万元。与原来采用酸化回收法处理废水的工艺相比，减少排放含氰废水25×10^4m^3，对提高企业经济效益，减少环境污染起到了很大作用。

61.3.4　液膜萃取法

液膜技术与传统的溶剂萃取相比，液膜传质具有如下优点：

(1) 传质推动力大，所需分离级数少。

（2）试剂消耗量少。膜载体的“渡船”功能表现为溶质的膜渗透速率与膜载体浓度不成比例。

（3）“上坡”效应。溶质从液膜低浓度侧向高浓侧传递的效应，液膜的这一特性使其在从稀溶液中提取与浓缩溶质方面具有优势。

液膜法除氰效率高，并能回收氰化物，连续逆流萃取，一次处理后即可达到排放标准。并且，该处理工艺的膜相可重复使用，萃取性能无明显变化，为工业化提供可行性。

液膜法是美籍华人黎念之博士（1968年）首先提出的，工业上已成功地用于含酚废水的处理，用于含氰废水的处理还处于半工业试验阶段。在国内，中国科学院大连物理化学研究所1988年和1990年先后在河北蓟县花山金矿和山东莱州仓上金矿建立了处理规模为10 t/d的液膜提金工艺和处理规模为10～20 m^3/d的液膜法处理含氰废水装置，为以后液膜法处理含氰废水打下了良好的基础。

进入21世纪后，长春黄金研究院在液膜萃取法基础上发展了液膜－膜电解技术，是针对低品位复杂难处理金矿资源和黄金尾矿资源在综合开发利用工艺过程中所产生的复杂浸出液，将液膜技术和膜电解技术有机地结合为集成膜分离技术，通过改变液膜组分进行选择性地萃取有价金属络合物和氰化物，从而利用膜电解装置得到高纯度的贵金属，以及使浸液的氰化物实现净化循环利用或达标排放。该技术处于半工业试验阶段。

液膜过程打破了传统溶剂萃取技术中固有的平衡限制，把溶剂萃取中的萃取与反萃取两个过程合并为一步完成，液膜过程的非平衡传质过程会为以后的含氰废水综合治理的发展起重要的技术支撑。

61.3.5 离子交换法

61.3.5.1 离子交换法简介

采用离子交换法从含氰废水中回收氰化物是由南非哥德布拉特于1956年开始的。由于受到干旱地区回水和避免氰化物损失所激励，也由于使铀矿废弃的离子交换树脂得到利用，在经济效益上极为诱人，因而该方法得到了发展。1950年，南非开始研究应用离子交换法处理黄金工业含氰废水。1959年，由哥德巴特进一步改进，这些研究成果为以后的离子交换法应用打下了基础。1960年苏联也开始研究，在杰良诺夫斯克浮选厂处理含氰废水并回收氰化物和金。1985年，加拿大的威蒂克（Witteck）科技开发公司开发了一种处理含氰废水的离子交换法，不久又成立了一个专门推广该技术的公司（Cy-tech公司），对离子交换法处理进行研究，取得了许多试验数据，并已达到了工业应用的水平。

该方法的关键是适合于处理氰化物的树脂合成技术。首先由树脂制造厂家洛姆哈斯有限公司（Rohm and Hass Ltd）研究了一系列用于去除氰化物的强碱性树脂和弱碱性树脂，随后研究了IRA958——聚丙烯基强碱性树脂，已用在焦炭厂去除污水中氰化物的半工业试验研究（1980年）。在国内，最早研究该技术是20世纪80年代末由长春黄金研究院进行的，当时是主要针对含氰贫液。20世纪90年代末，研究方向逐渐转移到含氰尾矿浆的处理上。但直到现在，该方法在国内因专用树脂合成技术没有成熟而停留在半工业试验阶段。

61.3.5.2 离子交换法基本原理

离子交换法就是用离子交换树脂吸附废水中以阴离子形式存在的各种氰化物。主要化学反应式为：

$$R_2SO_4 + 2CN^- \longrightarrow 2RCN + SO_4^{2-}$$

$$R_2SO_4 + Zn(CN)_4^{2-} \longrightarrow R_2Zn(CN)_4 + SO_4^{2-}$$

$$R_2SO_4 + Cu(CN)_3^{2-} \longrightarrow R_2Cu(CN)_3 + SO_4^{2-}$$

$$2R_2SO_4 + Fe(CN)_6^{4-} \longrightarrow R_4Fe(CN)_6 + 2SO_4^{2-}$$

$Pb(CN)_4^{2-}$、$Ni(CN)_4^{2-}$、$Au(CN)_2^-$、$Ag(CN)_2^-$、$Cu(CN)_2^-$ 等吸附与上述类似，而硫氰化物阴离子在树脂上的吸附力比 CN^- 大，更易被吸附在树脂上。其化学反应式为：

$$R_2SO_4 + 2SCN^- \longrightarrow 2RSCN + SO_4^{2-}$$

在强碱性阴离子交换树脂上，黄金氰化厂废水中主要的几种阴离子的吸附能力为：$Zn(CN)_4^{2-} > Cu(CN)_3^{2-} > SCN^- > CN^- > SO_4^{2-}$。

树脂饱和时，如果继续处理废水，新进入树脂层的 $Zn(CN)_4^{2-}$ 就会将部分其他离子从树脂上排挤下来，使它们重新进入溶液，即各种离子在树脂上的吸附量是根据各种离子在树脂上的吸附能力以及在废水中的浓度不同形成配比。对于强碱性树脂来说，这种现象十分明显，具体表现在流出液的组成随处理量的变化特性曲线上；各组分当被吸附力强于它的组分从树脂上排挤下来时，其流出液浓度会出现峰值。

不同的弱碱树脂具有不同的吸附特性，因此对不同离子的吸附力也有很大差别。研究用离子交换法处理含氰废水的一个重要任务就是选择甚至专门合成适用于要处理废水特点的树脂，否则存在树脂处理废水的效果或洗脱问题，难以工业化应用。

61.3.5.3 离子交换法特点

离子交换法优点为：

（1）当废水中 CN^- 质量浓度低于酸化回收法的经济效益下限时，可采用离子交换法。由于回收氰化物和贵金属具有较好的经济效益，其处理效果优于酸化法。当废水组成简单时可达到排放标准。

（2）能使废水中氰化物和重金属降到很低水平，并使其得到回收。

（3）可以除去硫氰酸盐，能回收硫氰酸盐中的氰化物和金属。

（4）投资小于酸化回收法。

（5）与酸化回收法相比，该方法药耗、电耗小，金回收率高。

离子交换法缺点为：

（1）当废水中 SCN^- 含量高时，洗脱困难，树脂的饱和容量受到影响，处理效果不好，即离子交换法的应用范围受 SCN^- 很大影响。

（2）在洗脱氰化物过程中，很难洗脱铜，故需采用专门的洗脱方法和步骤，使工艺复杂化。

（3）在酸洗过程中，$Fe(CN)_6^{4-}$ 会在树脂颗粒内形成重金属沉淀物而使树脂中毒或树脂床堵塞。

（4）对操作者的技术水平要求高。

（5）洗脱硫酸用量大，HCN 气体剧毒、危险。

61.3.5.4 离子交换法存在的问题及解决途径

离子交换法存在的问题主要是树脂的中毒问题，即吸附能力强于氰化物的硫氰化物、铜氰络合物和铁氰络合物。这些物质吸附到树脂上，使树脂的洗脱变得较为复杂，甚至非常困难。

A 硫氰化物

对于大部分氰化厂来说,废水中含有 100 mg/L 以上的 SCN^-,其中金精矿氰化厂废水中 SCN^- 质量浓度高达 800 mg/L 以上。由于强碱性阴离子交换树脂对 SCN^- 的吸附力较大,使树脂对其他应吸附组分的吸附量大为降低[如 $Zn(CN)_4^{2-}$、$Cu(CN)_3^{2-}$],导致离子交换树脂的工作饱和容量过低。例如:当废水中 SCN^- 质量浓度 350 mg/L 时,其工作饱和容量(指流出液中 CN^- 质量浓度不大于 0.5 mg/L 条件)仅为 20 倍树脂体积,而且 SCN^- 难以从树脂上通过简单的方法洗脱下来,这就限制了具有高饱和容量的强碱性阴离子交换树脂的应用,而弱碱性阴离子交换树脂最高饱和容量只是强碱性树脂的一半,从处理洗脱成本考虑,也不宜使用。可见,较高的 SCN^- 质量浓度给离子交换树脂法带来很多问题。

B 铜

虽然树脂对 $Cu(CN)_3^{2-}$ 的吸附力小于 $Zn(CN)_4^{2-}$,但其浓度往往较高,在强碱性阴离子交换树脂上的饱和容量约 8 ~ 35 kg/m^3,甚至更高,但用酸洗脱树脂上的氰化物时,铜并不能被洗脱下来,而是在树脂上形成 CuCN 沉淀。为了洗脱强碱性阴离子交换树脂上的铜,必须采用氨性洗脱液,使铜溶解而洗脱下来,这就使工艺复杂化。

C 亚铁氰化物

虽然 $Fe(CN)_6^{4-}$ 在树脂上吸附量不大,但在用酸洗脱树脂上氰化物和锌时,会生成 $Zn_2Fe(CN)_6$、$Fe_2Fe(CN)_6$、$Cu_2Fe(CN)_6$ 沉淀物,而使树脂呈深绿至棕黑色,影响树脂的再生效果。如果专门洗脱 $Fe(CN)_6^{4-}$,虽然效果好,但洗脱液再生等问题均使工艺流程变得更长,操作更复杂。

61.3.5.5 离子交换法技术现状及应用

根据国产强碱性阴离子交换树脂的特点,提出两种工艺:一是用强碱性阴离子处理高、中质量浓度含氰废水,旨在去除废水中的 Cu、Zn,废水不达标但由于 Cu、Zn 的大为减少而有利于循环使用。二是用强碱性树脂处理不含 SCN^- 或 SCN^- 质量浓度在 100 mg/L 以下的废水,以回收氰化物为主,处理后废水达标外排。

加拿大 Witteck 开发公司研究一种氰化物再循环工艺是具有代表性的实例。该工艺针对锌粉置换工艺产生的含氰贫液,使用强碱性阴离子交换树脂吸附重金属氰化物,当流出液 CN^- 质量浓度超标时对树脂进行酸洗,使用硫酸自下而上通过树脂床即可使树脂上的重金属和氰化物被洗脱下来,其重金属以阳离子形式存在于洗脱液中;洗脱液用类似于酸化回收法的装置回收 HCN,然后大部分洗脱液进行处理并重复用于洗脱。回收的 NaCN 用于氰化工艺中,少量洗脱液经过中和沉淀重金属离子后外排。这项工艺的关键是在废水进入离子交换柱前,先完成化学反应(使游离 CN^- 形成 $Zn(CN)_4^{2-}$),并在化学反应中应用一种催化剂,从而增加了系统的成本和复杂性。

采用一段顺流吸附装置处理效果是 CN^- 质量浓度小于 0.5 mg/L、各种重金属质量浓度的总和小于 1 mg/L;处理能力约 3240 L/h,树脂量约 162 L。该试验装置大约需要处理 15750 L 废水才能使一个交换柱饱和,每隔 1 d 对交换柱进行 1 次洗脱,每月产渣量(重金属沉淀物)可装入 1 只 202.5 L 的桶中。该工艺装置的投资与其他处理装置相当,在一年多的时间依靠回收氰化物就能收回全部投资。

苏联研究出含喹啉和含甲基吡啶基团的树脂，获得了对废水中氰化物和硫氰酸盐的质量浓度分别从 120 mg/L 和 55 mg/L 降低到 0.06 ~0.30 mg/L 的处理效果。络合阴离子在离子交换树脂柱上饱和后，可用碳酸钠溶液洗脱，此时生成的碳酸锌返回使用，从而使简单氰化物转变为络合氰化物。但这种方法存在着往废水中加入过量盐类的缺点，会造成废水二次污染；为了解决这个问题，提出一种预先处理离子交换树脂柱的方法，使络合过程在离子交换相中进行，这样就可以取消大量污水的药剂处理作业。

加拿大矿物与能源研究中心曾用固定床研究 6 种金矿贫液的适应性。在一组内装 IRA400 苯酚甲醛离子交换树脂柱中，氰化物在两根柱中完成吸附，在这两根柱中树脂是硫酸型的。第一根柱用 1% H_2SO_4 洗脱，然后贫液流过内填酚醛树脂 IR120 的离子交换柱以吸附金属，同时 HCN 通过柱子被 NaOH 吸收，回收的氰化物可返回氰化工艺使用，而金属用食盐水溶液从阳离子交换树脂洗脱下来。其大多数研究结果表明，离子交换法能将废水中的氰化物降到 0.1 mg/L 以下。

Vitrokele912（V912）是一种新型金吸附剂，能将金属螯合剂黏结在细粒的多孔基质（如玻璃或聚苯乙烯）上，具有从溶液中选择性地回收金，也可以回收氰化物和除去有毒金属等多种功能。

V912 早在北美用于从工业废液中回收有毒金属。澳大利亚 Gabanintha 金矿用 V912 进行试验证明，V912 是一种多功能吸附剂，这种吸附剂在交联度很高的聚苯乙烯树脂上含有几个配位基，因此它不仅能吸附氰化物，而且还能吸附金属络合氰化物。V912 虽然密度和粒度都比较小，但在很稠的矿浆中仍能与矿浆达到很好的接触，并且筛分性能也较好。

半工业试验所用的是炭浸车间的氰化尾液，其液相中铜和氰化钠质量浓度分别为 85 mg/L 和158 mg/L，采用法国地质科学研究所开发的 V912 吸附树脂，处理能力为 10 m^3/d，处理后尾液相中游离氰化物（CN^-）质量浓度小于 0.5 mg/L。饱和树脂分两级洗脱再返回使用，用金属洗脱剂洗脱重金属，用硫酸洗脱氰化物，洗脱液采用与酸化回收类似的方法回收氰化物。

以半工业试验结果推算，建一座处理能力 100 万吨/a 的装置，在铜、氰化物质量浓度分别为 100 mg/L、300 mg/L 条件下，设备费为250 万加元，年回收铜 122 t、氰化钠 377 t。年洗脱树脂 1700 次，洗脱每吨树脂的消耗见表 61-30。

表 61-30 V912 树脂的洗脱消耗

项 目	H_2SO_4/t	NaOH/t	Na_2S/t	水/m^3	动力/kW·h
消 耗	0.5	0.453	0.048	17.5	12.3

在国内，对离子交换法处理氰化厂含氰废水的研究主要目的是解决氰化—锌粉置换工艺产生贫液的全循环问题，即从贫液中除去铜和锌。为了达到较高的吸附容量，通常使用强碱性阴离子交换树脂。当废水中铜、锌质量浓度分别为 140 mg/L、100 mg/L 时，强碱树脂的工作吸附容量不小于 15 kg/m^3 和 6.5 kg/m^3。饱和树脂经酸洗回收氰化物并能洗脱部分锌，然后用另一种洗脱剂洗脱铜，树脂即可再生，而铜的洗脱剂需经再生方可重复使用，但由于工艺较长目前尚无工业应用。

如果废水中铜和 SCN^- 含量极低时，树脂再生仅通过酸洗就可完成，也可保证离子交换工艺出水达到排放标准。其离子交换工艺原则流程见图 61-14。

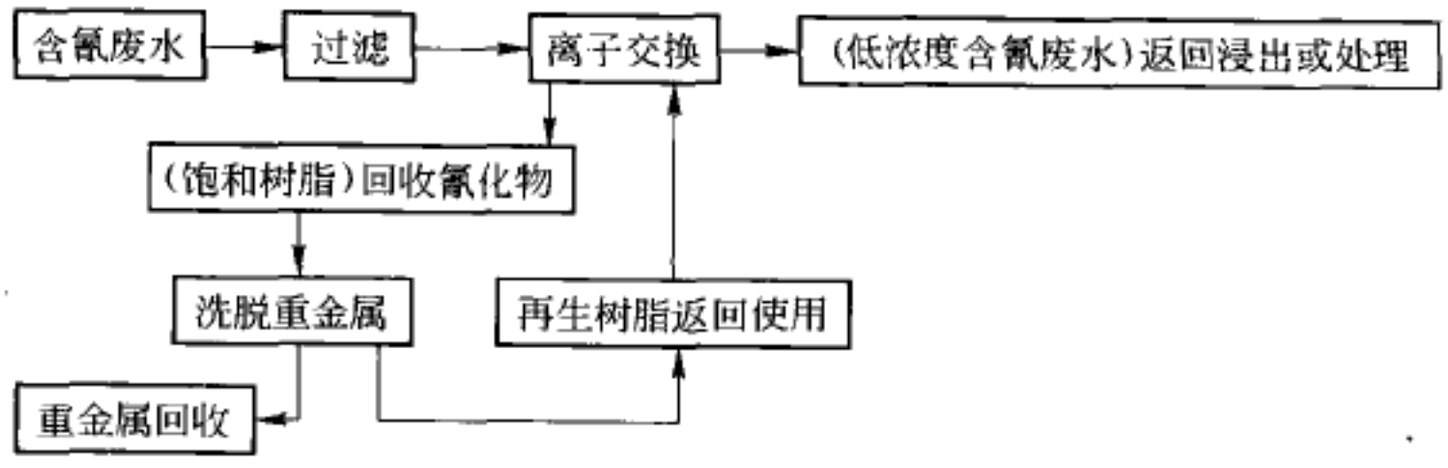


图61-14 离子交换法回收氰化物工艺

61.3.6 从硫氰化物废水中回收氰化物——Cotl's酸法

61.3.6.1 Cotl's酸法的基本原理

Cotl's酸法是基于Cotl's酸与硫氰酸盐反应生成CN^-和SO_4^{2-},且Cotl's酸不与CN^-反应的原理,达到处理硫氰酸盐、再生氰化物的目的,回收的氰化钠重新用于氰化提金工艺中。某单位的生产实践表明,处理含硫氰酸盐5 800 mg/L左右的氰化废水,硫氰酸盐的去除率达到98%,从硫氰酸盐中再生氰化物的总回收率达到80%。某矿的处理试验表明,Cotl's酸法可以处理矿浆中的硫氰酸盐,处理效果也很理想。

61.3.6.2 从硫氰酸盐中再生氰化物的目的

目前,国内外有关专家已将研究方向放在最大程度地降低氰化工艺中硫氰酸盐的形成,以及处理氰化废液,消除硫氰酸盐的毒性上。其主要原因有以下两个方面:

第一,目前国内外难处理金矿资源储量丰富。近年来业内专家分析认为,国内的难处理金矿资源在探明的保有储量中所占的比例在1/3左右。难处理矿石的特点是含有很高的硫、砷以及有机碳,这些对金的浸出是有害的杂质。虽然经过预处理(生物氧化、焙烧、碱或酸性热压)后大部分被去除,但在氰化浸出过程中还是消耗大量的氰化钠而生成硫氰酸盐。

第二,目前贫液全循环工艺是处理氰化物技术的主流工艺,应用最广泛。贫液全循环工艺从某种程度上实现了氰化物回收利用、贫液零排放的目的,但大部分络合氰化物和氰化物衍生物(硫氰酸盐等)中的氰化物,即使返回到氰化工段也起不了浸金作用(经化验分析总氰化物中游离氰化物只占30%)。

在提金工艺回路中,由于硫氰酸盐的形成及逐渐积累而对工艺过程和环境的影响为:

(1) 为了使后续氰化浸出作业中的金解离,应用细菌氧化回路来预处理含硫化物的矿石和精矿的工艺日益普遍。用于这些氧化回路中的细菌对氰化物和硫氰酸盐很敏感,质量浓度高于10 mg/L时对细菌是有毒的,因此不能循环。

(2) 针对氰化浸出过程中硫氰酸盐,有一个突出的问题,即硫氰酸盐的形成以及在氰化工艺回路中硫氰酸盐的持续存在,导致"结垢",最终降低了浸出活性及锌粉置换率。

(3) 硫氰酸盐可能会对水生物种有毒,如果废水排放要经毒性检验。例如:美国EPA的废水毒性检验(WET),硫氰酸盐会引起人们的关注。因为在一些氰化物去除工艺中,硫氰酸盐没有被破坏,所以,如果硫氰酸盐必须去除,就可能要求额外的处理工艺。

(4) 如果氰化钠售价为13元/kg,那么在浸出回路中因每生成1 kg硫氰酸盐导致氰化钠消耗而增加的间接费用为11元。

61.3.6.3 Cotl's 酸法技术现状

国外从硫氰酸盐废水中回收氰化物技术研究较多,其中加拿大研究得最早,而且 20 世纪 90 年代已经进入工业试验阶段,主要处理方法有臭氧氧化法、电解法、沉铜—臭氧氧化法、氯气氧化法等,其中臭氧法是最引人瞩目的技术。1998 年和 1999 年,TVX Hellas 公司研究在希腊的 Olympias 矿山从硫氰酸盐中再生氰化物的可能性。Olympias 矿山的金银矿石属难选矿石,需要将硫化矿完全氧化,然后再通过氰化法有效地回收金和银。对矿样进行细菌氧化实验室试验和扩大试验研究发现,在氰化浸出过程中,氰化物与氧化或部分氧化的硫反应产生大量的硫氰酸盐;尾矿中的硫氰酸盐质量浓度低的约为 2.5 g/L,高的超过 12 g/L。同时,通过工业试验,逐步地证明了大量的硫氰酸盐在氰化回路过程中,对金、银浸出率和锌粉置换率有不同程度的影响。氰化工艺中所形成的大量硫氰酸盐约占回路中总的氰化物耗量的 90%,因此研究了从硫氰酸盐中再生氰化物的方案。

目前,国内从硫氰酸盐废水中回收氰化物技术研究较少。1988 年开始,长春黄金研究院针对电解法做了大量的试验;随后 2003 年开始,针对辽宁天利金业有限责任公司氰化贫液的特殊性,做了系统性试验,研究了 Cotl's 酸法从硫氰酸盐废水中回收氰化物技术及工艺。国内外从硫氰酸盐中再生氰化物研究现状及应用情况见表 61-31。

表 61-31 国内外从硫氰酸盐中再生氰化物研究现状及应用情况

采用方法	研究国家	生产工艺	应用情况	氰化物回收率/%
臭氧法	加拿大液态空气公司	氰化—锌粉置换贫液和尾矿浆	工业试验	80(液)78(矿浆)
	瑞士 TVX Hellas 公司	生物氧化—氰化—锌粉置换贫液	希腊 Olympias 矿山工业试验	80
沉铜—臭氧法	加拿大液态空气公司	含铜金矿堆浸循环液	工业试验	80
电解法	HAS 反应器设备公司	金精矿氰化—锌粉置换贫液	Pamour Shumacher 矿山	82
Cotl's 酸法	中国长春黄金研究院	生物氧化—氰化—锌粉置换贫液	工业试验	86

61.4 从含氰废水中回收金的方法

61.4.1 活性炭吸附法

61.4.1.1 小型试验

长春黄金研究院从 1987 年开始研究从含氰废水中回收微量已溶金的技术,先后试验了活性炭、离子交换树脂、离子交换纤维等吸附金的效果,研究了其吸附金的动力学和热力学特性,发现阴离子交换树脂最为理想,但从投资和防止悬浮物堵塞等方面考虑,最终选定以煤为原料生产的活性炭作为吸附剂。

1988 年 11 月,在华尖金矿采用投袋法做了尾矿库排水回收金的小型试验,其载金炭品位与吸附时间关系数据见表 61-32。

表 61-32 小型试验炭品位与吸附时间关系

吸附时间/d	7	24	72	130
炭载金品位/$g \cdot t^{-1}$	78	101	280	340

61.4.1.2 工业试验

1990 年,河北华尖金矿生产能力为 100 t/d,采用金泥氰化—锌粉置换工艺提金,氰化尾液中金质量浓度在 0.05 ~ 0.1 mg/L 范围,与部分贫液一起用氯氧化法处理后排入尾矿库中,并在尾矿库中自然净化后外排。由于污水处理过程中,加入了大量的清水起了稀释作用,尾矿库外排水量约为 150 m^3/d,金质量浓度一般为 0.03 ~ 0.05 mg/L,每年流失已溶金 3 kg 以上。

由于尾矿库排水流量变化大,常常夹带泥沙,冬季水温接近气温,采用常规吸附柱经常不能正常运行。长春黄金研究院吸取了国内外吸附装置运行经验,设计出了新型活性炭吸附装置(见图 61-15)。

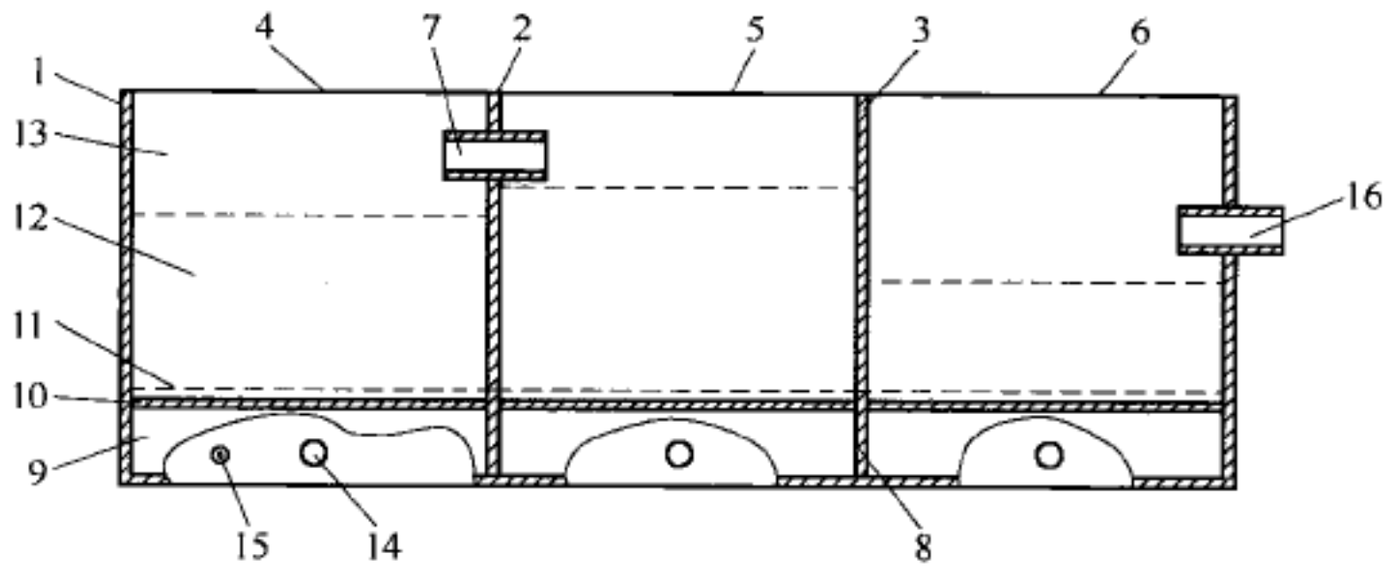


图 61-15 活性炭吸附装置示意图

1—槽体;2,3—隔板;4,5,6—吸附单元槽体;7,8—水通道;9—水分布区;10—分布板;11—筛网;12—装吸附剂空间;13—上部水分布区;14—排污管;15—进水口;16—出水口

吸附尾矿库排水中已溶金的工艺流程为两套吸附装置并联使用,每套装置内装直径 2.5 mm 的煤质活性炭 1000 kg,总投资 4.3 万元。该工业试验于 1990 年 4 月开始,处理废水量为 130 m^3/d,至 1990 年 7 月,该矿氰化厂生产能力增加到 150 t/d,处理废水量增加到 300 m^3/d,共运行 7 个月时间,获载金炭 3.2 t,金品位(第一槽平均值)最高为 756.6 g/t,平均品位为 576.5 g/t,实际回收金量 1736 g。

61.4.1.3 活性炭吸附装置特点

活性炭吸附装置特点为:

(1) 每个吸附装置由 3 个串联的吸附单元构成,每个吸附单元的活性炭吸附层仅 1000 mm 左右,由于炭层较薄,可在水流作用下产生松动,处理量可适合较大范围。

(2) 由于炭层水阻力很小,仅需十几厘米的水位差即可使装置正常运行,在一般场合不必使用水泵抽水,故不存在水泵输水时因流量不平衡或吸入泥沙或部分水流失的问题,可使全部废水经过吸附装置。

(3) 当炭层有泥沙时可用水冲洗,使泥沙从专门设计的排污管中排出,保证炭层不堵塞,设备正常运行。

(4) 当第一吸附单元中的活性炭载金量达到饱和时,取出进行解吸,后边两槽的活性炭分别移动到前一槽中,在最后一槽中装入新炭或再生炭,使各槽高品位炭层与废水中金质量浓度高的部分接触,提高了吸附推动力,也提高了金的吸附率。

(5) 吸附槽高度仅 1.3 ~ 1.5 m,装卸炭方便、保温容易,冬季只需用柴草等保温材料简

单地覆盖一层即能防止槽内结冰。

61.4.1.4　载金炭解吸

由于废水中除金外，还含有比金质量浓度高几十倍或上百倍的铜、铁、铅、锌、钙等杂质。这些杂质在活性炭吸附或附着结垢，使活性炭外部包上了一层坚硬的土黄色的壳，给解吸带来了困难。为提高解吸率，先用盐酸浸洗载金炭，溶掉外包杂质，然后再解吸金，并取得了较好的效果，金的解吸率达到85%以上，脱金炭金品位在20～50 g/t。

载金炭解吸贵液中金质量浓度仅为5～40 g/m^3，贵液处理方法可选择为：

（1）直接混入氰化厂贵液中，统一用锌粉置换法回收金。

（2）在解吸的同时用锌丝置换金。

（3）用活性炭柱在解吸的同时吸附贵液中金。

（4）采用电解法从贵液中回收金。

61.4.1.5　除氰效果

由于活性炭的吸附和氧化作用，废水中的氰化物等得到了深度处理，重金属全部达标。尾矿库废水中氰化物质量浓度低于4.76 mg/L时，经过活性炭吸附装置后，出水中氰化物达到排放标准。1990年，考察了20组监测数据，排水中氰化物质量浓度见表61-33。

表61-33　活性炭吸附装置除氰效果　（mg/L）

取样位置及名称	最高值	最低值	平均值
尾矿库排水	4.76	0.15	2.73
吸附装置排水	0.49	0.01	0.23

工业试验证明，长春黄金研究院回收金的技术和设备具有投资小、回收率高、操作简单、管理容易、利润率高以及抗污染能力强的特点，不但具有良好的经济效益而且具有良好的环境效益。该技术先后在20多家黄金生产企业得到推广应用。该吸附装置已获得国家实用新型专利。

61.4.1.6　活性炭吸附法的工业应用

国内某矿氰化厂原生产能力为500 t/d，采用全泥氰化—锌粉置换工艺。原设计的污水处理系统建设总投资138万元，用氯氧化法处理氰化尾液，年处理费用67.89万元，处理后的废矿浆由管道加压输送到3.5 km外的尾矿库中，尾矿库澄清水经溢流井外排。因污水处理系统的处理效果不够理想，尾矿库外排水中氰化物超标，每年缴纳排污费10余万元。

采用活性炭吸附法除氰新工艺：用泵把外排水输送到两台串联的活性炭吸附柱中，氰化物和重金属被吸附在活性炭上，达到了去除氰化物的目的。由于废水中还含有0.04 mg/L的金，也被吸附在活性炭上，载金炭品位达640 g/t。将载金炭焚烧，其灰经火法冶炼，生产出合质金，吸附柱更换新活性炭。实践证明，活性炭吸附工艺投入运行后，解决了含氰废水处理的难题，杜绝了二次污染，完全符合化害为利、保护环境的治理方针，具有良好的社会效益、环境效益和经济效益。其尾矿库外排水中氰化物达标情况见表61-34。

表61-34　活性炭吸附法处理尾矿库外排含氰废水效果　（mg/L）

月　份	4	5	6	7	8	9
吸附前 CN^- 质量浓度/mg·L^{-1}	1.0	1.8	2.1	0.87	0.72	1.9
吸附后 CN^- 质量浓度/mg·L^{-1}	0.03	0.05	0.07	0.08	0.056	0.07

61.4.2 NK-1 活性炭和 MG 高分子絮凝体

61.4.2.1 NK-1 活性炭

南开大学研究了一种 NK-1 活性炭,可以从含微量金的废水中提金。经过静态法和动态法的试验,这种 NK-1 活性炭能有效地从废水中提金(Au 质量浓度约为 0.05 mg/L),吸附率达 97.1%。NK-1 活性炭负载金时用 1% NaCN 和 5% NaOH 混合溶液浸泡吸附剂 4 h,再用 2~3 倍床体积的丙酮淋洗,淋洗效率达 97.2%~97.7%。

61.4.2.2 MG 高分子絮凝体

在液氯化的湿法冶金中,金以 $HAuCl_4$ 存在浸出液内,为解决 $AuCl_4^-$ 质量浓度在 5 μg/mL 时金的回收,中山大学高分子研究所提出用高分子絮凝体系回收微量金液中的金。采用阳离子聚合物 MG,与对金有配位作用的三聚磷酸钠和硫代硫酸钠配成絮凝体系,金的回收率可达 90%~95%,絮凝沉淀经灼烧可得纯金。

61.5 含氰废水净化与循环使用

61.5.1 含氰废水全循环条件

含氰废水全循环工艺包括贫(滤)液全循环工艺和尾矿库溢流水全循环工艺两种。所谓"全循环",并不是指氰化工艺按理论计算的全部废水都循环使用,对于金精矿氰化厂(包括用锌粉置换和电积工艺回收金)是指产生的全部贫(滤)液循环使用,但不包括氰渣带走的水;对于全泥氰化厂是指全部贫液(炭浆厂无贫液)和全部尾矿库溢流水循环使用,不包括氰化尾液在尾矿库沉降后所含的水分和在尾矿库内停留时蒸发出的水。

废水全循环的条件为:

(1) 废水循环后氰化工艺水平衡。

(2) 废水循环不至于使浸出液中各种杂质浓度积累到影响金的浸出指标的程度。对于利用尾矿库进行氰化尾液固液分离的氰化厂,还要保证尾矿库不渗漏(防止污染地下水),无其他废水汇入,降雨季节要有应急措施(如应急废水处理设施)。

61.5.2 废水(贫液)全循环工艺的水平衡

废水(贫液)部分循环工艺见图 61-16。废水(贫液)全循环工艺见图 61-17。

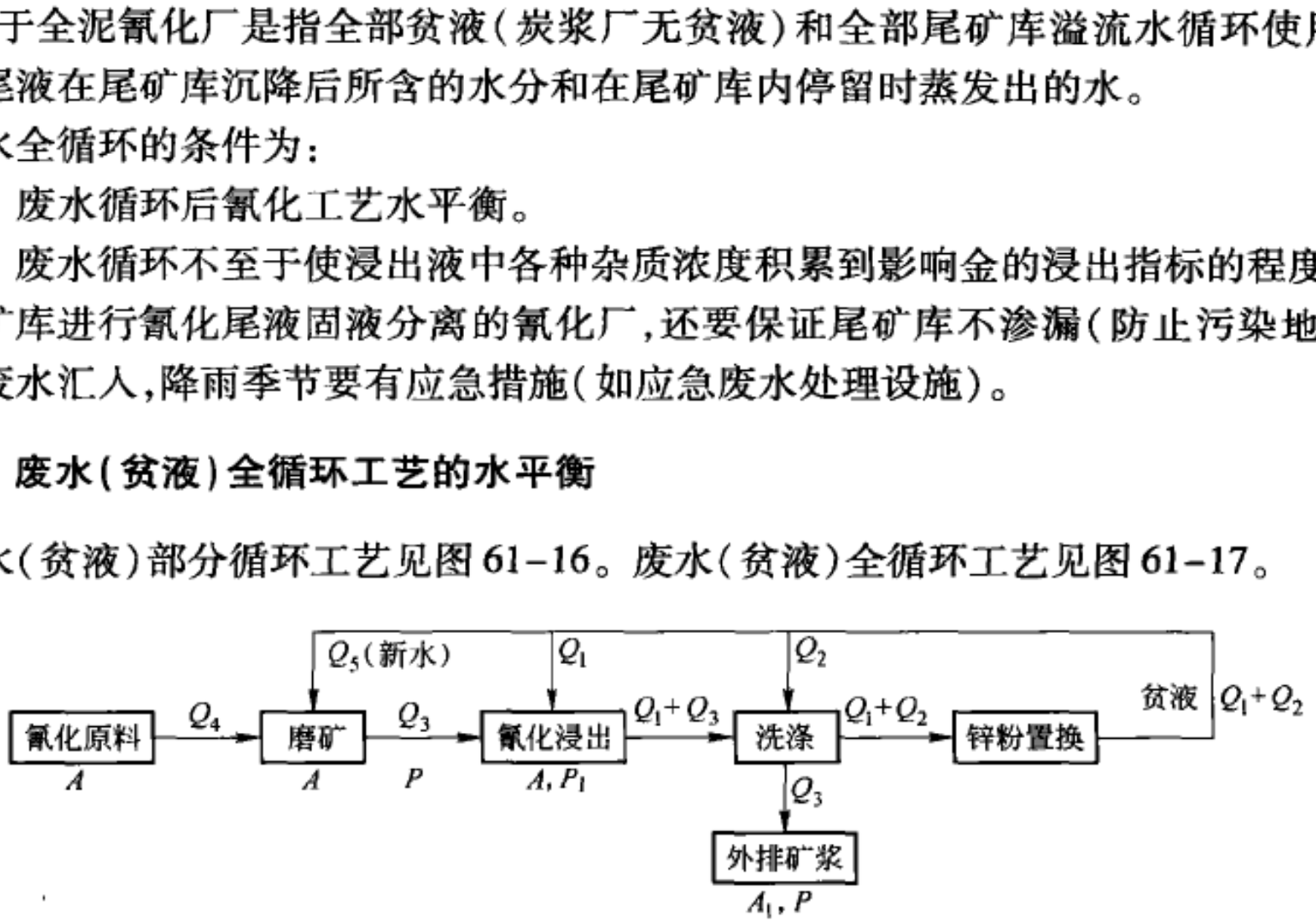


图 61-16 锌粉置换废水(贫液)部分循环工艺示意图

A—氰化原料流量,t/h; A_1—氰化尾渣流量,t/h; P—浸出给矿浓度,%; P_1—浸出浓度,%; Q_1—浸出调浆用贫液量,m^3/h; Q_2—洗涤调浆用贫液量,m^3/h; Q_3—给矿带入水,也是氰尾带出水,m^3/h, $Q_3 = Q_4 + Q_5$; Q_4—进入磨矿系统时矿石(矿粉)带入水,m^3/h; Q_5—磨矿加水(废水),m^3/h

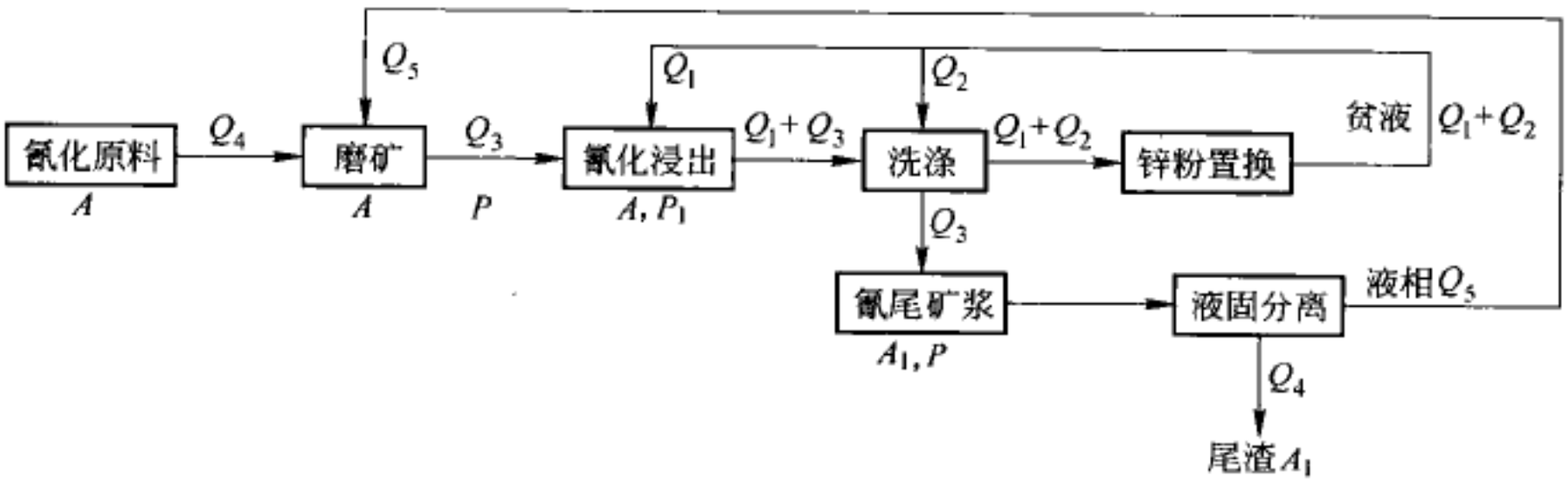


图 61-17 锌粉置换废水(贫液)全循环工艺示意图

A—氰化原料流量,t/h; A_1—氰化尾渣流量,t/h; P—浸出给矿浓度,%; P_1—浸出浓度,%; Q_1—浸出调浆用贫液量,m^3/h; Q_2—洗涤调浆用贫液量,m^3/h; Q_3—给矿带入水,也是氰尾带出水,m^3/h,$Q_3 = Q_4 + Q_5$; Q_4—进入磨矿系统时矿石(矿粉)带入水,m^3/h; Q_5—磨矿加水(废水),m^3/h

以氰化—锌粉置换工艺为例,部分循环工艺(见图 61-16)由于排放尾矿浆,而尾矿浆中的水难以分离出来再返回流程循环使用,排放($Q_3 = Q_4 + Q_5$)流量的水使流程中水量不平衡,需加入新水。废水全循环工艺(见图 61-17)由于对尾矿浆进行过滤,因此仅排放氰尾中带走的水,即 Q_4 流量的含氰废水,而这部分水存在于氰渣中,一般约占氰渣的 20% 以上。在不加入新水,或新水加入量小于或等于工艺流程中水损失量时,当氰化原料带入的水小于或等于氰化尾渣带走的水时,就可以实现工艺水的全部循环。粗略地讲,当氰化原料带入的水等于氰化尾渣带走的水时就可以达到水平衡。对于部分循环工艺,如果把尾矿库也纳入循环流程,从尾矿库取澄清水返回氰化流程,也可以实现工艺中水的全部循环使用。但前提是新水加入量不能大于工艺中水损失量。

炭浆法废水(贫液)全循环工艺见图 61-18。对于炭浆工艺也可实现工艺中水的全部循环使用,可以达到水平衡。但前提条件是对外排矿浆进行过滤,滤液返回流程,或从尾矿库取澄清水返回氰化流程。

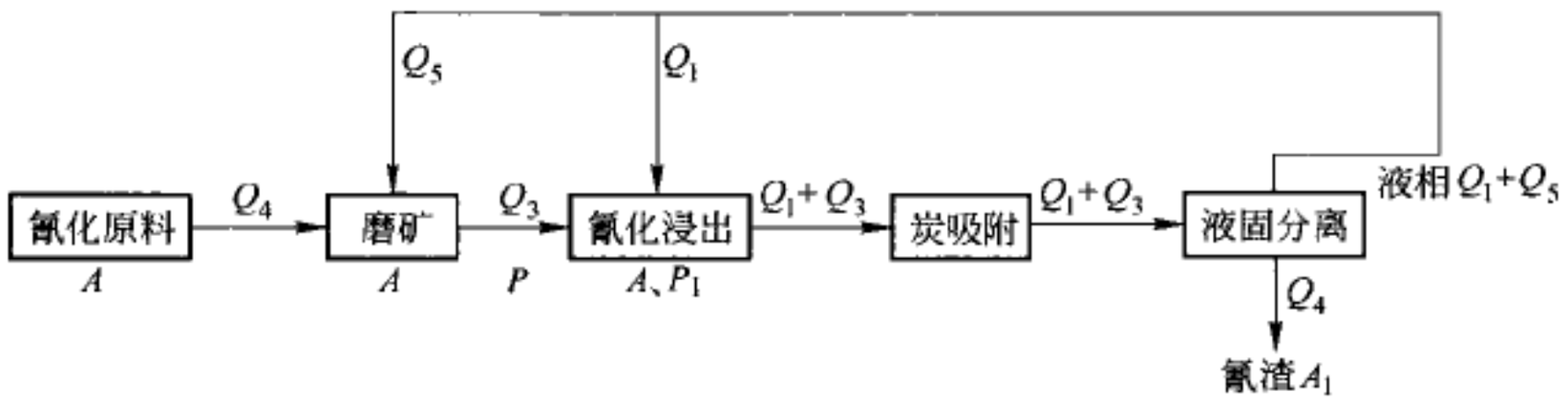


图 61-18 炭浆法废水(贫液)全循环工艺示意图

A—氰化原料流量,t/h; A_1—氰化尾渣流量,t/h; P—浸出给矿浓度,%; P_1—浸出浓度,%; Q_1—浸出调浆用贫液量,m^3/h; Q_3—给矿带入水,也是氰尾带出水,m^3/h,$Q_3 = Q_4 + Q_5$; Q_4—进入磨矿系统时矿石(矿粉)带入水,m^3/h; Q_5—磨矿加水(废水),m^3/h

在实际生产中,流程中加水点较多,控制水平衡很不容易。尤其是把尾矿库也纳入全循环流程,如果当地降水量大,或有其他地表径流汇入尾矿库,则很难达到水平衡。为了保证废水全循环工艺的水平衡,必须采取如下措施:

(1) 尽可能地降低氰化原料带入的水量 Q_4。

（2）严格控制工艺各加水点的用水量，不得超过工艺要求量。

（3）严格控制排入尾矿库的含氰废水量，不得混入其他废水，不使用带水封的砂泵或用含氰废水进行水封，以保证尾矿库回水量等于或小于 Q_5。

（4）对于浮选—氰化工艺的氰化厂，应采用过滤机过滤浮选精矿；其优点除了降低水量 Q_4 外，还减少了影响金回收率的浮选药剂含量。

61.5.3 常用的废水全循环工艺

目前，国内外应用最广的是含氰废水全循环工艺。该方法最大的优点是游离氰化物可循环使用且可综合回收有价金属。含氰废水全循环工艺包括贫（滤）液全循环工艺和尾矿库澄清液全循环工艺两种。其中，贫（滤）液全循环工艺国外应用得较早，国内最早应用全泥氰化—压滤工艺是 20 世纪 90 年代初在山东省平邑归来庄金矿进行的，随后辽宁排山楼金矿等逐渐地应用了该工艺，效果良好。

氰化贫液在工艺中循环时，杂质离子（Cu、Pb、Zn、Fe 等）随着时间的延长逐渐积累，当其质量浓度达到某一极限值时，就会影响氰化效果，即在氰化生产工艺流程中积累过多则会严重干扰整个氰化工艺过程。为保证最佳氰化工艺指标，必须把杂质离子质量浓度控制在某一水平上，因此需对循环废水进行净化处理。目前，净化处理方法主要有 6 种，相应形成 6 种废水全循环工艺，即尾矿库自然净化—废水全循环工艺、离子交换—（贫液）废水全循环工艺、活性炭吸附—贫液（废水）全循环工艺、酸化—沉淀—碱中和废水全循环工艺、溶剂萃取—贫液全循环工艺、电沉积—贫液全循环工艺等。

（1）尾矿库自然净化—废水全循环工艺比较适合处理组成简单的（氧化矿）全泥氰化厂，尤其是炭浆厂，因为在吸附工段活性炭已吸附了一部分重金属，废水中杂质积累变慢。国内一些全泥氰化厂已经进行了大量的实践。

（2）离子交换—（贫液）废水全循环工艺更适合处理含杂质质量浓度不太高的废水。由于离子交换法其处理程度可调整，当废水量不平衡时，还可把过量的那部分废水处理达标后排放。

（3）活性炭吸附—贫液（废水）全循环工艺较适合处理铜质量浓度高的废水。国外已经进行了工业试验。采用类似载金炭解吸工艺对已吸附铜的活性炭进行解吸再生，活性炭循环使用。

（4）酸化—沉淀—碱中和废水全循环工艺适用于氰化物及其他杂质质量浓度高的废水。其工艺与酸化回收法类似，只是不进行氰化氢的吹脱，酸化后直接把沉淀物分离出来，然后用石灰中和，将难溶性硫酸盐分离出去，废水循环使用。由该方法延伸的三步沉淀法（长春黄金研究院研究成果），2000 年已在辽宁新都黄金有限责任公司应用，处理效果良好。

（5）溶剂萃取—贫液全循环工艺适用于氰化物及其他杂质质量浓度高的废水。在国内已得到成功应用，去除杂质离子效果好，可有效回收铜和氰化物，经济效益良好。

（6）电沉积—贫液全循环工艺适合金精矿氰化一步电积法提金工艺，必要时，在电积金后专门建立除杂的电积设备，进一步提高杂质的去除率。

61.5.4 废水全循环工艺存在的问题

废水全循环工艺存在的问题有：

（1）对于那些尾矿库渗漏或雨量大以及有其他水进入尾矿库的氰化厂，不能采用以尾矿库为处理设施的废水全循环工艺，因其水量难以平衡。

（2）在北方由于冬季结冰尾矿库往往无溢流水，而春季融化时水量大，导致其必须外排。因此，需建立外排水应急处理设施。

（3）废水全循环后，由于可溶盐浓度增大，影响浓密机效率，会在设备、管道内产生结晶体，严重时会堵塞管道。

61.5.5　废水全循环工艺应用

61.5.5.1　实例 1

某全泥氰化炭浆厂（50 t/d），采用尾矿库自然净化—溢流水全循环工艺，氰化矿浆浓度 40%，含氰废水产生量 75 m^3/d（矿浆 125 t/d），输送到尾矿库过程中自然混入一些废水，在尾矿库沉降澄清后，大约 75 m^3/d 的废水返回氰化厂，达到废水全循环，因此保证了水平衡。

为了解决由于废水全循环而产生的杂质元素积累，该氰化厂每年对废水进行一次一个月的碱性氯化法处理，使废水达标外排，减小了废水循环对金回收率的不良影响。

该矿采用尾矿库自然净化—溢流水全循环工艺，每月多回收金 200 g，节约废水处理费 8900 元，节约 NaCN 10 ~ 20 kg，节约新鲜水 2250 m^3。

该矿成功获得废水全循环的主要因素为：

（1）矿石组成简单，易于浸出。

（2）采用炭浆法能除去废水中重金属而且不引入锌、铅。

（3）尾矿库为不渗漏库。

（4）每年一次性处理废水一个月，解决了杂质积累问题。

61.5.5.2　实例 2

某氰化厂采用金精矿氰化—电积工艺，处理精矿 10 t/d，浸出矿浆浓度 40%，NaCN 用量 6 ~ 7 kg/t，浸出时间 36 h，用浓密机和箱式压滤机进行液固分离，滤渣含金 20 ~ 30 g/t，再出售给黄金冶炼厂。贵液用电积法回收金。

在此特定的工艺条件下，采用贫液全循环工艺，其主要因素有：

（1）不需考虑浸出指标所受的影响。因为氰渣中金品位高达 20 ~ 30 g/t，完全可以作为金精矿销售。

（2）电积法从贵液中提金不引入杂质，而且能使贵液中一部分杂质质量浓度大幅度降低，保证了影响金回收率的杂质不产生明显的积累。

（3）采用压滤机完成固液分离，保证了水平衡。

61.5.5.3　实例 3

某氰化厂处理金精矿能力为 30 t/d，采用锌粉置换工艺提金，贫液循环使用一段时间后，用酸化回收法处理一次，然后排放。由于采用两浸两洗工艺，金的回收率未受明显影响，但贫液循环过程中氰化系统溶液密度较大，而且产生大量含金精矿的泡沫，给生产带来一些麻烦。

该厂成功获得贫液循环的主要因素为：

（1）金精矿易浸。

(2) 采用真空过滤机进行液 - 固分离,保证了水平衡。

(3) 虽然锌粉置换过程中加入了大量锌、铅杂质,但贫液定期处理解决了杂质积累问题。

61.6 氰化物中毒症状及急救措施

氰化物的中毒主要通过呼吸道、消化道及皮肤等进入人体,产生氰化氢,抑制细胞色素氧化酶,使之不能吸收血液中的溶解氧,造成神经机能麻痹,最后导致人体内部组织急速缺氧而窒息死亡。

氰化物中毒后的症状大体分为 3 个阶段:(1)轻微症状阶段。此时出现恶心、呕吐、便秘等现象,口感有苦杏仁味,呼吸稍快、头部充血、有头昏感。(2)呼吸困难阶段。此时患者出现耳鸣、震颤、全身乏力、呼吸困难、眼球突出、痉挛、麻痹、角弓反张等现象。(3)麻痹阶段。此时患者大小便失禁,条件反射消失,肚肠泻空、高度角弓反张以致死亡。

发现氰化物中毒,马上采取以下急救措施:组织所有人员在 2.5 min 之内撤离现场,到空气新鲜的地方。对中毒较重者,要及时吸入亚硝酸戊酯,然后注射 1% 的亚甲蓝加 25% ~ 50% 的葡萄糖 25 ~ 30 mL,注射 30% 的硫代硫酸钠 30 ~ 40 mL,注射强心剂、兴奋剂,进行人工呼吸。经 30 ~ 40 min 后,再进行一次药物处理,其用药量按上述药量的二分之一即可。对恢复知觉的患者,要及时口服 1∶5 000 高锰酸钾溶液或过氧化氢溶液,或 2% 碳酸氢钠溶液或 2% 硫代硫酸钠溶液 500 mL 洗胃,直至患者呕吐。

由于氰化物的毒性极强,所以在生产过程中要严格遵守操作规程和安全规程,做好一切防范工作,避免发生中毒事故。

黄金工业其他废水治理技术

62.1 含砷废水治理技术

62.1.1 含砷废水来源及危害

中国黄金资源中有很大一部分是硫化矿，一般以雌黄（As_2S_3）、雄黄（As_2S_2）和砷黄铁矿（FeAsS）的形式存在。随着这部分矿产资源的开发利用，砷伴随金、银等元素的提取，其中有相当数量的砷进入废水中。含砷金矿大多数为难处理矿，一般需经过预处理后再进行提金。含砷废水有酸性和碱性，预处理过程中产生的含砷废水呈酸性，氰化浸出过程中产生的含砷废水呈碱性。含砷废水中主要有亚砷酸盐、砷酸盐和砷的氧化物，其中也含有其他重金属离子。砷及其可溶性化合物都有毒，单质砷的毒性极低，砷化物均有毒性，三价砷化合物比其他砷化合物毒性更强。被砷污染的河水，会降低生化需氧量，对水生生物的毒性亦很大。含砷废水会污染土壤，砷在土壤中累积并由此进入农作物组织中。砷和砷化物一般可通过水、食物等途径进入人体，造成危害。在环境化学污染物中，砷是最常见、危害居民健康最严重的污染物之一。

62.1.2 化学法处理含砷废水

化学法处理含砷废水已经比较成熟，目前主要有中和沉淀法、絮凝沉淀法、铁氧体法、硫化物沉淀法等，适用于高浓度含砷废水。

化学沉淀法作为含砷废水的一种主要处理方法，工程化比较普遍，但不是采用单一的处理方法，而是几种处理方法的联合应用，如钙盐与铁盐相结合、铁盐与铝盐相结合等。这种综合处理能提高砷的去除率。但是，由于化学法普遍要加入大量的化学药剂，并以生成沉淀物的形式沉淀出来。这就决定了化学法处理后会存在大量的二次污染，如大量废渣的产生，而这些废渣的处理目前尚无较好的处置方法。

62.1.2.1 中和沉淀法

中和沉淀法在工程上应用较广，主要机理是在废水中添加碱，一般采用氢氧化钙，以提高废水 pH 值，使废水中的砷生成亚砷酸钙、砷酸钙和氟化钙沉淀。这种方法能去除大部分砷和氟，且方法简单，但泥渣沉淀缓慢，难以将废水净化到符合排放标准。

一般适用于砷含量较高的酸性废水。废水投加石灰乳混合沉淀。此方法的优点是操作简单、成本低廉；缺点是沉渣量大，对三价砷的处理效果较差，容易造成二次污染。

62.1.2.2 石灰－铁盐法

石灰－铁盐法是常用的含砷废水处理方法，适合处理高浓度酸性含砷废水，也适合处理

含砷浓度较低,pH 值接近中性或碱性的含砷废水。石灰 - 铁盐法首先向含砷废水中鼓入空气,使亚砷酸盐全部转化为砷酸盐,然后加入三价铁盐和石灰,使废水中的砷和铁反应,形成稳定的砷酸钙沉淀,使砷得到处理。反应形成的氢氧化铁沉淀也能通过吸附、沉降除砷。

当 pH > 10 时,砷酸根、亚砷酸根会与氢氧根发生置换,使一部分砷溶于水中,所以反应终点最好控制 pH < 10。

62.1.2.3 铁氧体法

铁氧体法是在含砷废水中加入一定数量的硫酸亚铁,然后加入碱调节 pH 值为 8.5 ~ 9.0,反应温度 60 ~ 70 ℃,鼓风氧化 20 ~ 30 min,生成咖啡色的磁性铁氧体渣。这种沉淀法比普通沉淀法效果更好。特别是利用磁铁矿中 Fe^{3+} 盐处理废水中 As(Ⅲ)、As(Ⅴ),在温度 90 ℃下,不仅效果很好,而且使 Fe^{3+} 的质量浓度也降到小于 0.05 mg/L。在较低 pH 值条件下,废水中的砷酸根离子与铁离子形成溶解积很小的 $FeAsO_4$,并与过量的铁离子形成的 FeOOH 羟基氧化铁生成吸附沉淀物,使砷得到去除。

62.1.2.4 絮凝共沉淀法

絮凝共沉淀法是目前处理含砷废水应用最多的方法。它是借助加入或废水中原有 Fe^{3+}、Fe^{2+}、Al^{3+} 和 Mg^{2+} 等,并用碱(一般是氢氧化钙)调到适当 pH 值,使其形成氢氧化物胶体吸附并与废水中的砷反应,生成难溶盐沉淀而将其去除。其具体方法有石灰 - 铝盐法、石灰 - 高铁法、石灰 - 亚铁法等。一般用于砷含量较低,pH 值接近中性或弱碱性的废水处理。

62.1.2.5 硫化法

在酸性条件下,砷以阳离子形式存在,当加入硫化剂时,生成难溶的 As_2S_3 沉淀。硫化法可使废水中的砷质量浓度降至 0.05 mg/L 以下,但硫化法沉淀需在酸性条件下进行,否则沉淀物难以过滤。因此,反应时会产生恶臭的硫化氢气体,上清液中过剩的 S^{2-} 在外排前还需进行处理,存在二次污染。

62.1.3 物化法处理含砷废水

物化法一般都是采用离子交换、吸附、萃取、反渗透等方法除去废液中的砷。物化法大都是近年来发展起来的新方法,实用的尚不多见,但众多学者在这方面做了深入的研究,并取得了显著的成果。

例如:利用软锰矿(天然的二氧化锰)的氧化性,使废水中的三价砷氧化为五价砷,然后投加石灰乳,使其生成砷酸锰沉淀。其主要化学反应式为:

$$H_2SO_4 + MnO_2 + H_3AsO_3 \longrightarrow H_3AsO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

$$3H_2SO_4 + 3MnSO_4 + 6Ca(OH)_2 \longrightarrow 6CaSO_4\downarrow + 3Mn(OH)_2 + 6H_2O$$

$$3Mn(OH)_2 + 2H_3AsO_4 \longrightarrow Mn_3(AsO_4)_2\downarrow + 6H_2O$$

具体做法:废水加温至 80 ℃,曝气 1 h,然后投加磨碎的软锰矿粉氧化 3 h,最后投加 10% 石灰乳,调节 pH 值为 8 ~ 9,沉淀 30 ~ 40 min,出水水质中砷可降至 0.05 mg/L 以下。

另外,还有许多人进行了钢渣、选矿尾渣、高炉冶炼矿渣等废渣处理含砷废水的研究,取得了较好的成果。但是,由于物化法只能处理浓度较低、处理量不大、组成简单且有较高回收价值的废水,而工业废水的成分较复杂,所以物化法的工程化程度较低。

62.1.4 微生物法处理含砷废水

与传统物理化学方法相比，用微生物法处理含砷废水具有经济、高效且无害化等优点，已成为公认最具发展前途的方法。

62.1.4.1 活性污泥法

国内外诸多研究表明，活性污泥 ECP（胞外多聚物）能大量吸附溶液中的金属离子，尤其是重金属离子，他们与 ECP 的络合更为稳定。吸附机制是在 ECP 的复杂成分中吸附重金属离子的似乎是糖类。Brown 和 Lester（1979 年）指出，ECP 中的中性糖和阴离子多糖有着吸附不同金属离子的结合点位，不同价态或不同电荷的金属离子可以在不同的点位与 ECP 结合，如中性糖的羟基、阴离子多聚物的羟基都可能是金属的结合位。Kasan，Lester，Modak 和 Natarajam 等认为：活性污泥对重金属离子的吸附有两种机制即表面吸附和胞内吸收；表面吸附是指活性污泥微生物的胞外多聚物（甲壳素、壳聚糖等）含有配位基团—OH、—COOH、—NH_2、PO_4^{3-} 和—HS 等，他们与金属离子进行沉淀、络合、离子交换和吸附，其特点是快速、可逆和不需要外加能量，与代谢无关；胞内吸收通过金属离子和胞内的透膜酶、水解酶相结合而实现，速度较慢需要能量，而且与代谢有关。

此外，Ralinske 指出：好氧生物能大量富集各种重金属离子，这些离子积累于细胞外多聚物中，并在厌氧条件下释放回液相中。这就有利于分离和沉降重金属离子。

62.1.4.2 投菌活性污泥法

投菌活性污泥法（LLMO）是将具有强活力的细菌投入到曝气池里，使曝气池混合液内的各种细菌处于最佳活性状态，这样不仅投入了吸气池内所缺少的细菌，在流入污水水质不变的条件下，微生物氧化作用显著，而且在污水水质改变、环境变异的情况下，微生物仍能适应、保持活性，其氧化代谢过程依然充分，投入菌液后使曝气池耐冲击负荷，提高污水处理厂的处理效果，改善了出水水质。

投菌活性污泥法（LLMO）是一种新的概念，根据在同一环境里，最适宜的细菌能自然繁殖；同样，污水处理厂曝气池混合液内的细菌也会自然繁殖到一定数目，自然界无处不可找到细菌，然而在同一环境里并非可以找到一切细菌这一原则作为理论指导，从自然界土壤内筛选出污水厂中的有用细菌制成液态的或固态的产品。液态菌液微生物成活率高；固态菌使用前需先用水溶解为液态，细菌的成活率较液态菌液低，使用时按一定比例将液态菌液投入曝气池内或投到需用处。投菌活性污泥法（LLMO）在国外已收到良好的应用效果。

62.1.5 综合回收

目前，许多矿山正在研究含砷废水蒸发、浓缩、结晶、离心脱水得到砷酸钠的流程，即综合回收流程。这种处理措施，不但减轻了水环境的砷污染，而且化害为利，并有一定的经济效益。

62.1.6 其他方法

近年来，由于黄金价格的上涨和矿产资源的紧张，中国的含砷难处理金矿资源得到开发利用，含砷废水产生量越来越多。与其他行业相比，中国黄金工业含砷废水的治理处在发展阶段。

除上述方法外，还有使用磷酸盐法脱砷；用活性炭、离子交换树脂和活性铝吸附砷；用反渗透法除砷。用磷酸盐法脱砷，需预先氧化砷。用活性炭、活性铝吸附砷效果较好（除砷率90%），但吸附剂的再生、寿命、成本问题有待进一步研究。用反渗透法除砷，费用高。用电絮凝法除砷，其成本高，适于深度净化少量废水。用离子交换树脂法除砷效果较好，但洗脱再生问题并没有很好解决。

62.2 重金属废水治理

62.2.1 重金属废水

黄金工业废水中都含有重金属（铜、锌、铬、镉、铅、铁等）。含重金属的废水主要来源于矿山井下排水、废石堆渗沥水、选矿厂尾矿排水、冶炼厂湿法冶炼废水和除尘排水等。尤其是矿坑水、废石堆渗沥水、氰化废水和湿法冶炼废水，一般都含有多种重金属。

氰化废水中重金属是在氰化浸金时从矿物中浸溶出来的，其浓度和种类与矿物组成有关，一般以氰的络合物状态存在，废水呈碱性。废石堆渗沥水和矿坑水中重金属主要由自然界中的微生物氧化作用产生，废石堆或矿坑中的硫化物在氧化铁杆菌、氧化硫杆菌的作用下形成硫的氧化物，溶解于水成为硫酸和硫酸盐，如硫化铁、硫化铜的化学反应为：

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

$$CuS + 4Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \longrightarrow CuSO_4 + 8FeSO_4 + 4H_2SO_4$$

废石堆或矿坑中的金属矿物在酸性水的浸溶下会进一步溶出重金属。试验证明，在细菌作用下，潮湿多雨的夏季，此反应进行的非常迅速。这就是废石堆渗沥水、矿坑水成为含重金属酸性废水的主要原因。废水中重金属浓度和种类与矿物硫含量及金属矿物的组成有关，废水呈酸性。湿法冶炼废水中重金属来源于所冶炼的金原料，一般为锌粉置换金泥或解吸电解金泥。湿法冶炼主要采用各种酸溶解金泥中的各种重金属，所以废水多呈酸性，其中的重金属以离子状态存在。为了去除某种金属有时也采用强碱进行浸溶，因此有时也有少量碱性废水。废水中重金属浓度和种类与冶炼金泥中各种重金属的含量有直接关系，与采用的冶炼方法和工艺也有一定关系。可用许多工艺方法来除去这些废水中的重金属，置换沉淀法是其中最古老、最通用的方法。但是，这些金属一般得不到有效回收，通常都存在于沉淀物中，还存在废弃物处理的问题。所以，近年来研究工作的重点已转移到回收这些金属的工艺方法上；同时，为了使废水中的重金属能达标排放，处理方法也得到了改进。

62.2.2 重金属废水治理方法

62.2.2.1 中和法

中和法是处理重金属酸性废水的常用方法。常用的中和剂有石灰、苛性碱、碳酸钠等。此方法可处理任何性质、任何浓度的酸性重金属（Cu、Pb、Zn、Ca、Fe、Mn）废水。由于氢氧化钙对废水中杂质具有凝聚作用，因此它也适用于含杂质较多的酸性废水处理。其化学反应式为：

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2H_2O$$

$$Fe^{2+} + Ca(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_2 + Ca^{2+}$$

石灰中和有干法投料，即将石灰直接投入废水中。此方法简单，但反应不彻底，投药量一般为理论量的 1.4 ~ 1.5 倍，一般不采用。通常采用湿法投料，石灰用量在 0.5 t/d 以下时，可用人工制成的石灰乳；石灰用量超过 0.5 t/d 时，应用机械方法配制成的石灰乳，加入到废水处理槽中，处理槽一般为两个以上交替使用。为防止沉淀，槽内安装搅拌机，转速为 20 ~ 40 r/min。搅拌一般不宜采用压缩空气，因为空气中的 CO_2 易与 CaO 反应产生 $CaCO_3$ 沉淀，既浪费中和剂又容易引起堵塞。

当废水成分、流量、浓度不稳定时，应设废水调节池，其大小应根据实际情况确定。废水中含有重金属盐类及其他有害物质时，根据除盐解毒要求决定，沉淀时间一般在 1 ~ 2 h 即可。沉渣体积大约是废水体积的 10% ~ 15%，含水率一般为 90% ~ 95%。

石灰中和法分为一次中和法、二次中和法和三次中和法。

一次中和法目前国内采用的较多。优点是设备较少，操作方便；缺点是加药量难以控制，处理效果差。最好用 pH 值自动控制加药量。

二次中和法。一般适用于 pH 值很低，含二价铁盐较多的酸性废水。二次中和法的优点是石灰乳分两次加入，pH 值容易控制；一次中和槽控制 pH 值为 4 ~ 5，二次中和槽 pH 值控制在 6.5 ~ 8.5。废水中二价铁盐与石灰乳反应后生成 $Fe(OH)_2$，再经曝气，氧化生成 $Fe(OH)_3$，易于沉淀析出，出水水质可达到排放标准。缺点是设备较多，基建投资大。

三次中和法。多用于 pH 值较低，变化较大，含多种金属离子的酸性废水。为了使废水中的金属离子能沉淀出来，一次中和槽将 pH 值调节在 7 ~ 9，二次中和槽将 pH 值调节至 9.5 ~ 11。经沉淀分离后，三次中和槽调节 pH 值在 6.5 ~ 8.5，废水达到排放标准后外排。

62.2.2.2 沉淀法

沉淀法是去除黄金工业废水中重金属（铜、铅、锌）最通用的方法。碳酸钠、碳酸钙都是沉淀最常用的化学药剂。当重金属以络合状态存在时，用化学沉淀法往往不能获得令人满意的效果。在这种情况下，可通过氯化法或臭氧法破坏络合物，使游离金属沉淀。也可用硫化物沉淀污水中的重金属，最常用的硫化物是硫化钠。由于金属硫化物的溶度积比金属氢氧化物的溶度积低几个数量级，所以除去重金属的效果更好。但是，硫化物沉淀方法存在着一个明显的不足，溶液中过量硫化物易发生反应形成有毒的硫化氢气体，而且会导致废水中硫化物超标。

62.2.2.3 离子交换法

离子交换法去除废水中的重金属是应用最广泛的方法之一。该方法以罗姆和汉斯公司研究得最多。例如：一种交键宏观网眼状阳离子交换树脂（Amberlite，XE-318），对于转移金属阳离子有着特殊的选择性。该公司生产的阳离子交换剂（Amberlite，IR-120）可用提取污水中的锌。还有，Bayer AG 公司生产的（Lawatit，TP207）树脂，可选择性地去除废水中的铜。

62.2.2.4 其他方法

除上述方法外，还有反渗透法、充电隔膜超滤作用法、电渗析法、电解沉积法、臭氧氧化法、溶剂萃取法、活性炭和合成的聚合吸附法（特别适用于除去络合重金属）、最终排弃法等。这些方法国外研究得较多，但国内目前还没有针对黄金工业的重金属废水进行系统性的处理研究。

中国较突出的仍是含重金属的酸性水，因为无论是地下或露天开采，形成硫酸和硫酸盐的机制都是相同的。对于重金属酸性矿井水的处理措施，目前黄金矿山采用的主要方法为：

（1）在级式充气塔中曝气，沉淀池中澄清。

（2）石灰法是在级式混合池中曝气，凝聚并沉淀。

（3）在立式混合器中加石灰混合均匀后，在絮凝器中加凝聚剂，于沉淀池中澄清。

62.3 浮选废水治理

62.3.1 浮选废水

由于金矿石大都采用浮选工艺选别，在浮选工艺中投加了大量的浮选药剂。通常采用丁基黄药、松节油，个别选矿厂采用丁胺黑药，还有采用煤油作捕收剂。残留在浮选尾矿和浓密机脱水中的浮选药剂未加处理就外排，会给环境造成污染。

62.3.2 浮选废水治理方法

62.3.2.1 化学法

A 氧化分解

采用液氯、漂白粉、次氯酸钠等氧化剂进行氧化分解。其作用是“活性氯”破坏废水中的黄药，使之被氧化成无毒的硫酸盐，处理时 pH 值以 7 ~ 8.5 为宜。处理效果主要取决于试剂用量的掌握要适当。投药量太少，处理不完全；投药量过多，净化液中有“活性氯”存在。

B 臭氧化法

臭氧化法处理黄药效果较好，而且无“活性氯”存在。但电耗大，至今未能广泛用于生产。

C 置换回收法

在控制 pH 值条件下，向含有黄药、重金属的废水中加入硫化钠，可将黄药置换出来进行回收利用。

D 酸化或碱化法

在尾矿库入口废水中投加硫酸（100 ~ 200 mg/L），可破坏选矿废水中黄药。也可在尾矿库中投加石灰，随金属氢氧化物沉淀而吸附浮选药剂一起带入库底淤泥中。

62.3.2.2 物理法

A 曝气法

含浮选药剂废水于尾矿库贮存停留一段时间，经过曝气处理，可使浮选药剂含量大大降低。

B 紫外线照射法

利用 250 ~ 550 nm 紫外线照射，可破坏废水中浮选药剂，达到净化的目的。

62.3.2.3 物理化学法

A 吸附法

吸附剂采用活性炭、炉渣、高岭土等吸附处理。例如：高岭土用量在 20 g/L 时，丁基黄药去除率达 89%，松节油去除率达 80%。

B　凝聚法

向含有浮选药剂的废水中投加凝聚剂，废水中的金属和浮选药剂能凝聚而沉淀。

C　离子交换法

对含黄药的废水经沉淀、过滤、中和后，通过 AB－17 型树脂或阳离子树脂，可除去废水中的黄药。

目前，黄金工业以治理氰化物为主。浮选尾矿和脱药废水一般通过管道泵送入尾矿库，废水在尾矿库中存留一段时间，经自然净化后外排到地表水体中。在尾矿库存留期间，松节油易分解、易挥发，黄药在水中易发生分解反应，或在一定条件下进行降解，所以尾矿库废水中黄药的质量浓度一般在 5 mg/L 以下，如果黄药全部分解，产生的 CS_2 则仅为 2 mg/L 左右。

62.4　悬浮物废水治理

62.4.1　悬浮物废水

采金船在采、选过程中，产生大量的含悬浮物废水，如果不加治理直接排放，废水中的悬浮物会使受纳水系水质混浊，降低水质透光性，影响水生生物的呼吸、代谢作用，甚至会使鱼类窒息死亡。大量的悬浮物还会造成河道阻塞，干涸后吹起扬尘，会形成二次污染。因此，必须对含悬浮物的废水进行治理。

悬浮物是分散的矿物微粒。主要成分是含蒙脱土的水云母和高岭土，化学组成为硅、铝、钙、镁、铁等元素的氧化物混合体；颗粒一般在 0.1 ~ 50 μm 之间，其中大于 1 μm 达 80%。

62.4.2　悬浮物废水治理方法

62.4.2.1　悬浮物的自然沉降

不同地区、不同矿体、含不同浓度的悬浮物废水自然沉降规律、沉降速度都是不同的，这与其本身的组成、性质、悬浮物粒度有着密切的关系。根据前苏联有关悬浮物粒度与沉降速度的研究认为，悬浮物粒度大于 10 μm，靠自然沉降较容易从废水中分离出来；细分散体是带电荷的胶体，微粒之间存在布朗运动，保持着高弥散度和稳定状态，粒度小于 5 μm，靠自然沉降很难分离。所以，治理悬浮物的重点是研究细粒度分散体的沉降问题。

62.4.2.2　悬浮物废水的治理试验

根据细粒分散体具有的特点，向废水中加入高分子絮凝剂，通过高分子絮凝剂与悬浮物微粒的吸附架桥作用，可把悬浮物微粒絮凝成较大的絮凝团而沉降下来。向废水中加入少量电解质，破坏胶体结构而使稳定的悬浮物颗粒趋于絮凝至凝聚。向废水中加入凝聚剂使悬浮物与其共沉淀。因此，分别用钙系凝聚剂、铝系凝聚剂、铁系凝聚剂以及聚丙烯酰胺絮凝剂对采金船外排废水进行治理试验比较。从试验结果看，这些凝聚剂和絮凝剂处理含悬浮物废水的效果都是良好的，但从环境保护、经济效益以及沉渣体积等方面看，认为使用钙系凝聚剂是最佳选择。这是因为采用钙系凝聚剂治理含悬浮物废水，具有成本低（0.04 元/m^3 废水）、沉渣体积小、不产生二次污染等优点。悬浮物质量浓度在 650 ~ 8350 mg/L 范围内，加药量（以 CaO 计）不大于 0.2 kg/m^3，加药方式以水溶液形式加入并搅拌均匀，沉降时间不应小于

2 h,处理后悬浮物质量浓度较低(20 mg/L)。

62.4.2.3 其他治理措施

A 表土预剥离

采金船开采前,预先剥离表面腐殖土,既可以提高入选品位减少采泥中泥砂含量,改善了水质,又有利于开采后的表土复原和恢复植被。

B 筑坝、围池

利用采金船排弃的尾矿砂砾,筑坝围池,延长尾矿水的停留时间,使尾矿水经过沉淀澄清、渗滤。待外排水质大幅提高后再排至河流中,减少或消除环境污染。

C 确定合理的采矿方式

采金船采矿时,要尽量减少或避开在主河道上开采,这样可以避免采选废水直接污染河流,有利于外排水的治理。

63 固体废物处置和综合利用

63.1 黄金矿山固体废物

黄金矿山固体废弃物主要是采矿废石和选矿尾矿。根据生产方法和工艺的不同,还有废活性炭、废树脂、中和渣、冶炼渣等固体废物。除此之外,还有生活垃圾。

采矿废石是岩金采矿产生的固体废物,主要在井巷建设和剥离矿体围岩时产生,一般产生量较大。绝大多数情况下为一般固体废物,极少数废石有放射性或含有可溶解的有害物质。

选矿尾矿分浮选尾矿和氰化尾矿两种。浮选生产中产生大量浮选尾矿,为选金后的原矿细粉,粒度一般小于 0.15 mm,其中含有少量浮选药剂,绝大多数为一般固体废物。氰化生产中产生大量氰化尾矿,主要成分是细矿粉,其中大部分粒度在 0.074 mm(200 目)以下,是原矿或金精矿经过氰化提金后的产物,其中含有少量氰化物、硫氰化物和重金属,pH 值一般在 9~11。

采用炭浆法(CIP)生产因活性炭失效和破碎会产生少量废活性炭。采用树脂矿浆法(RIP)生产同样原因会产生少量废树脂。

金冶炼过程产生的固体废物主要是冶炼渣。采用火法冶炼主要是造渣过程形成的重金属、砷、锑、铋浮渣,产生的冶炼渣量较大,含金品位相对较低。采用湿法冶炼在进行酸性废水处理时产生一定的中和处理渣,渣中主要是各种金属形成的难溶盐。在最后铸造金锭时产生冶炼渣,渣量较少,主要是玻璃、硼砂等无机盐类物质,渣中含金品位相对较高,主要为细小金珠粒。无论是湿法冶炼渣还是火法冶炼渣,渣中含金品位远比原矿或金精矿高得多。

除此之外,员工日常生活产生少量生活垃圾,平均产生量为 0.5~1.5 kg/(d·人)。

63.2 尾矿处置和综合利用

63.2.1 尾矿及综合利用特点

尾矿是开采的矿石经选矿或其他提金工艺回收金和其他有用组分后废弃的固体粉料,粒径在 0.15 mm 以下,一般堆存在尾矿库中。选矿厂排出的是浮选尾矿,一般呈碱性,是黄金工业固体废弃物的主要组成部分,其中污染物主要是各种浮选药剂,一般情况下浮选尾矿为一类固体废物。氰化厂排出的是氰化尾矿,一般呈碱性,氰化尾矿因其含有氰化物和重金属等,一般情况下为二类固体废物。

中国许多大中型黄金矿山都有较长的生产历史,从十几年到上百年不等,尾矿资源十分丰富。由于受当时产业政策、技术水平、选冶工艺以及资金等因素的制约,资源的综合利用

程度普遍偏低，资源浪费现象严重，尾矿金品位大多在 1 g/t 以上，生产技术水平低的小型矿山尾矿金品位能达到 2 ~ 3 g/t，对于品位高和难选冶的金精矿，尾矿金品位高达 3 ~ 5 g/t，有些甚至更高。另外，一些生产年限较长的矿山，均不同程度地出现了资源危机，如果能对有利用价值的老尾矿进行综合开发利用，不仅可以获得可观的经济效益，而且对缓解矿山的资源短缺，延长矿山服务年限，推动企业可持续发展，具有重要意义。

通常，尾矿中所含的主要矿物成分有硅酸盐、硅铝酸盐、石英、黄铁矿、斜长石等物质。其主要化学成分见表 63-1。

表 63-1 尾矿主要化学成分

化学成分	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO
质量分数/%	40 ~ 80	2 ~ 20	4 ~ 18	2 ~ 10	1 ~ 8

黄金矿山尾矿在矿物组成与化学成分上，与建筑材料、陶瓷、玻璃等十分相近，这就为尾矿的综合利用提供了科学依据。

其尾矿综合利用技术的特点为：

（1）建设周期短，投资少，见效快。

（2）可以进行大规模生产，成本较低。

（3）综合回收各种有价元素，如 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Fe 等，有效利用资源。

（4）缓解矿山资源紧张的矛盾，延长矿山服务年限。

63.2.2 尾矿处置

63.2.2.1 尾矿堆存方式

尾矿一般堆存在尾矿库，堆存方式有干堆和湿堆两种。

A 干堆

采用尾矿压滤干排的方法，即选矿厂的尾矿浆首先通过压滤机压滤，滤液返回流程循环使用，减少了选矿药剂或氰化钠的用量；滤饼（尾矿渣）采用传送带输送或汽车运输送入尾矿库，用推土机推平压实堆存。

尾矿压滤干堆技术的优点为：

（1）可以节约大量生产用水，确保处于干旱地区矿山的正常生产。

（2）有利于回收尾矿废水中所含金属和各种药剂，节约大量的药剂消耗。

（3）大大增强了尾矿干堆场的稳定性和安全性。

（4）与湿堆相比，建库工程量小，占地面积相对较小，对地表植被破坏相对较小，有利于生态环境保护。

（5）减少了危险原料运输和贮存的风险。

尾矿压滤干堆技术的缺点为：

（1）早期设备投资较多。

（2）生产运营成本较高。

山东省平邑县归来庄金矿、河北省东平金矿、辽宁省排山楼金矿等均采用尾矿压滤干排工艺，取得了较好的环境效益和经济效益。

B　湿堆

湿堆是一种传统的直排堆存尾矿的方法，是生产流程排出的尾矿浆经过渣浆泵增压，通过输送管路排入尾矿库；尾矿渣经自由沉降沉入库中存放，其中的废水澄清后在尾矿库中形成澄清水区。浮选尾矿基本都采用湿法排放，尾矿沉入库中存放，尾矿库内澄清出的浮选废水返回选厂循环使用或对外排放。大多数氰化尾矿也采用湿法排放，尾矿沉入库中存放，尾矿库内澄清出的氰化废水返回氰化厂循环使用或处理后外排。

湿堆技术的优点为：

（1）工艺成熟无风险。

（2）生产运营成本较低。

（3）建设周期短，可使企业早投产，早见效。

（4）基建投资少。

湿堆技术的缺点为：

（1）存在一定的环境风险。一旦管理不善易造成尾矿跑、冒、滴、漏，将直接危害下游居民的生产和生活。

（2）尾矿长期存放在尾矿库内，若防渗不好，将造成有害物质渗透到地下，污染地下水资源。

（3）由于自然或人为因素，国内外造成尾矿库溃坝事件多发。

（4）占地面积大，对地表植被破坏较大。

尾矿浆压滤干堆与传统尾矿直排（湿堆）两种尾矿堆存方式比较见表 63-2。

表 63-2　干堆和湿堆排尾方式比较

排尾方式	干　堆	湿　堆
优　点	（1）适于平地、丘陵地带建厂的矿山，对大气降雨偏低、气温较高、蒸发量较大的地区采用干堆较为有利； （2）占地面积小； （3）坝体碾压增高，密实度高，坝体稳定性高，较为安全； （4）防洪库容大，排水构筑物断面小； （5）堆积坝内不存在浸润曲线，有利于坝体稳定； （6）洪水与尾矿不接触，减少含氰废水产生； （7）减少有毒药剂氰化钠的用量	（1）工艺成熟； （2）基建投资小； （3）库区自然沉积，无须脱水； （4）管理方便
缺　点	（1）增加脱水设备； （2）基建投资费用高； （3）运行及管理费用高	（1）库内须有澄清水域，堆积坝体每上升 10 m 须增设水平排渗带； （2）堆积坝内存在浸润曲线，不利于坝体稳定； （3）占地面积大，破坏植被面积大； （4）易于造成含氰废水污染

通过比较，尾矿浆压滤干堆新工艺在环境保护方面的优势是不言而喻的。无论在节约水资源，避免污染地下水，还是避免危害下游居民的生产、生活等方面，尾矿浆压滤干堆新工艺的应用，解决了传统尾矿直排（湿堆）工艺所面临的诸多问题，具有明显的社会效益。

建议干堆尾矿库应采取如下防护措施：

（1）为减少干堆尾矿库渗滤液的产生，应尽量避免雨水进入尾矿库。尾矿库四周应修建完善的截洪沟。截洪沟的修建以减少库区汇水面积为原则。

（2）干堆尾矿库和尾矿坝必须采取严格的防渗措施，确保无任何渗漏现象发生。

（3）干堆尾矿库建成后在库区严禁爆破、采石、挖土、滥挖尾矿等危害尾矿库安全的活动。在企业需要综合利用库区尾矿时，必须进行工程设计并经上级主管部门批准后方可进行。

（4）在服务期满前应对干堆尾矿库进行闭库设计。

（5）在干堆尾矿库上游、尾矿坝下、干堆尾矿库两侧分水岭外设置污染监测井，对地下水进行定期监测，并对干堆尾矿库下游居民饮用水进行不定期监测，一旦发现异常，应积极采取防治措施。

正常情况下，干堆尾矿库是稳固的、安全的，但是，尽管突发性的灾难事故发生几率很小，但影响面大，不仅严重污染环境，而且还可能危及周围居民的生命安全，甚至是毁灭性的灾难。因此，编制干堆尾矿库的应急预案显得十分必要。

干堆尾矿库渗漏应采取如下应急预案：

（1）若干堆尾矿库发生渗漏污染地表水和地下水环境事故，应立即向当地政府、环境保护部门和附近居民进行通报。

（2）发生渗漏后，应首先查明渗漏地点，并立即对渗漏部位进行抢修。

（3）如果发现干堆尾矿库防渗层破裂，此时的对策是加强对地下水的观测，并通过开孔灌注黏合剂的办法，进行裂缝密封或以硅碳溶液修补防渗层的破损部位。

63.2.2.2 *尾矿库水土保持方案*

编制尾矿库水土保持方案目的在于增强坝体稳定性、抑制库区扬尘，防止溃坝事故发生。

水土保持方案为：

（1）绿化工程。对砂坝边坡进行覆土处理，选用耐寒耐旱草种护坡，使其在沟谷上游形成一道绿色屏障。另外，在坝体两侧各筑一道排水沟，以减少地表水侵蚀。

（2）坝体稳定性观测。根据国家《尾矿库安全管理规定》（2000年11月6日颁布），当“尾矿库使用到设计最终坝高的1/2～2/3高度时，应对尾矿堆积坝进行工程地质勘查和稳定性分析”。因此，在对尾矿坝采取绿化工程保持水土的同时，应根据《选矿厂尾矿设施设计规范》规定的尾矿坝抗滑安全稳定系数标准，评价坝体稳定性。

运行多年的尾矿库，在初期坝顶设置观测桩，在库区周边山体稳固段设参照点，对坝体稳定性作定期监测。

63.2.3 尾矿回收

63.2.3.1 *尾矿中金属的回收*

黄金生产排出的尾矿既有贵金属，也有其他有色金属，如金、银、铂、钯、铜、铅、锌等，尤其是20世纪80年代前的一些尾矿，金属含量较高，具有很高的回收价值。

国内一些黄金企业根据尾矿中有价元素的组分、含量，以及尾矿的性质，采用不同的技术方法已经开展了资源的二次回收。

对石英脉氧化矿型尾矿采用氰化法回收金：

(1) 在不磨矿的条件下，直接采用氰化法提金。

(2) 在磨矿的前提下，采用氰化法提金。

(3) 在含有粗粒金的情况下，采用重选 + 氰化联合工艺回收。

(4) 通过试验研究，确定最佳的工艺条件，如磨矿粒度、药剂用量、浸出时间、矿浆浓度等。

对硫化矿型尾矿采取重选或浮选法回收：

(1) 在不磨矿情况下，用重选法或浮选法富集，精矿出售或进一步处理。

(2) 在磨矿的情况下，用重选法或浮选法富集，精矿出售或进一步处理。

(3) 采用重选 + 浮选联合工艺回收。

(4) 通过试验研究，确定重选或浮选的最佳工艺条件，如磨矿粒度、矿浆浓度、药剂用量、精扫选段数等。

对含有色金属(Cu、Pb、Zn)的尾矿进行综合回收：

(1) 通过试验研究，确定最佳的选别流程和技术条件。

(2) 确定产品方案，使各种产品达到冶炼要求，以利于销售。

尾矿回收采用的主要技术有重选、浮选、氰化等工艺。一些矿山在尾矿回收上取得了可观的经济效益，实现了尾矿资源的综合利用。

实例 1：某金矿建于 20 世纪 50 年代初期，是中国主要产金矿山之一。其矿石类型以次生硫化矿为主，金的嵌布粒度较细，当时采用的选矿流程为浮选工艺。由于工艺流程和选矿条件限制，尾矿金品位偏高，在 0.9 g/t 左右。企业生产近 50 年来，尾矿堆存量大约 120 万吨。该矿建立了一座处理规模为 800 t/d 的炭浆厂，对尾矿进行直接氰化提金，金的浸出率在 70% 以上，年获得经济效益 200 多万元。

实例 2：某金矿氰化尾矿中铜质量分数为 0.305%、砷质量分数为 2.08%，粒度在 0.074 mm 以下占95%。采用技术较为先进的浮选工艺直接从氰化尾矿中抑砷浮铜，获得了铜 18.32%、金 9.69 g/t、银 99.2 g/t、硫 33.6%、砷 0.07% 的合格铜精矿，铜回收率达 89%。

实例 3：某金矿依照尾矿性质，选用湿式磁选机从尾矿中分选铁精矿；分选铁精矿后的尾矿再采用焙烧—磁选工艺分选出钛铁矿和石榴石。据初步估算，可年产钛铁矿 360 t，石榴石 468 t 和选铁时未选净的磁铁矿 216 t，从中分选细金屑 1.218 kg，年创产值可达 170 万元。

此外，有些尾矿砂含有较高的氧化铁和氧化铝，经加工可生产出铁红、聚合铝、聚合铁等新型絮凝剂，是一种物美价廉的半成品原材料。山东某地尾砂中铁在 20% ~30% 之间，在回收金的同时，生产纳米氧化铁，获得较高经济效益。某些含铝较高又含铁的尾砂可成功地生产水处理剂，如氧化铝质量分数大于 30% 时，就能制备 PAFC 聚合铝铁净水剂，原料不过是尾砂、工业盐酸、工业碱。这些技术的应用，会进一步有效执行固体废物处理的技术政策，即减量化、资源化、无害化。

国内含金尾矿资源量大、分布广。若能综合开发利用这部分资源，将会产生可观的经济效益和社会效益。它不仅可以解决部分老矿山的资源短缺问题，同时可增加黄金产量。这对于推动中国黄金工业的可持续发展，具有重要而积极的意义。

经预测，对老尾矿进行综合开发利用，年处理规模 300 万吨，可获经济效益 5000 多万元。

63.2.3.2 非金属资源与利用

有些金矿含有较多的硫和砷的氧化物，是生产硫酸和砒霜的原料。精矿中的金提取后，

进一步提取硫和砷的氧化物会得到经济效益很好的副产品。所以,利用含硫固体废物生产硫酸,则会从源头上减少 SO_2 大气污染物的排放,同时生产的硫酸各行各业都广泛使用,销售收入会给企业带来一定的经济效益。若能提取单质硫会获得更好的经济效益,因为单质硫也是很好的工业原材料。近10年来,含砷金矿得到了开发利用,除了传统的火法之外,湿法冶金技术逐步成熟,生产过程中的副产品有 As_2O_3、$Ca_3(AsO_4)_2$ 等物质。砷化合物是剧毒物质,As_2O_3 是毒药砒霜。无论砷化物在水中还是在大气中都有强烈的毒理作用,所以这些副产品在生产时必须回收。现在的回收技术还有待于提高,不能停留在仅回收 As_2O_3 的水平上,如提取单质砷、生产光敏半导体材料等,目前都有市场需求,只要开发出合理的工艺技术,在经济效益上会得到回报。

63.2.4 尾矿砂的综合利用

63.2.4.1 用作水泥配料

一般粒度为0.074 mm(200目)占70%~80%以上黄金尾矿,可直接用于水泥配料。大部分氰化尾矿都很细,稍作加工就可使用;其化学成分又相近,不影响水泥的质量和性能,所以制成后的产品质量也比较可靠。尾矿存量大的金矿资源优势显著,进行这类开发潜力较大。

63.2.4.2 用作建筑原料

尾矿中的粗砂在建筑用沙奇缺的地方是一种良好的替代原材料。例如:用于作砌筑砂浆和混凝土的细骨料,其性能基本与建筑用沙一样,近似一类强度指标等。有的金矿尾矿含 SiO_2 在60%以上,是生产硅酸盐工艺产品的主要原料。

用尾矿制砖技术目前比较成熟,而且品种繁多。例如:可制作免烧砖、瓦、普通砖、墙面砖、铺路砖、贴面砖、空心砖、熔渣花砖和蒸压砖等,许多产品都达到了国家标准。由于尾矿中还含有微量金属,在尾矿中加入一些其他原料,还能生产出陶瓷、色瓷、色釉、有色玻璃等许多产品,也可利用其开发墙体涂料。可见,金矿尾矿开发制作装饰材料的潜力很大。尾矿还是制作耐火材料、泡沫玻璃、微晶玻璃、陶粒等建材的原材料。

综上所述,黄金尾矿可利用的途径是比较多的,在此不一一列举。金矿尾矿除了矿物成分和化学成分的优势之外,还有一个显著的优点是粒度比较细,在开发利用时常常不需破碎和磨碎,节省许多加工成本。这是其他固体废物所没有的,而且取材、运输都方便。

63.2.4.3 用作充填材料

尾矿对那些需井下充填的矿山是理想的原材料。尾矿、骨料再加入一些水泥在合理的工艺条件下就可充填采空区。现在,国内许多企业已普遍应用。一些建在巷道、采空区浅地层之上的城镇利用尾矿作原材料进行井下充填,以防止地面坍塌与陷落,保证城镇建筑物安全和居民生命与财产的安全。同时,也减少了尾矿在地面的堆存。与其他开发技术相比,具有运输短、最终处置一步到位的优点。

63.3 采矿废石处置与综合利用

63.3.1 采矿废石处置

采矿产生的固体废弃物主要是井巷建设和围岩剥离产生的采矿废石,通常采用修建排石(土)场的方式进行处置。排石(土)场占用大面积土地,对生态环境影响较大;遇到风力

时产生扬尘，影响周围环境空气，扬尘飘落对土壤和植被也会造成影响。在雨水的淋溶下，废石和落地飘尘中的有害元素也有溶出的可能，对周围地表水环境可能会造成危害。因此，在矿山建设的可行性研究阶段须按《危险废物鉴别标准》（GB 5085.1～7—2007）和《危险废物鉴别技术规范》（HJ/T 298—2007）对采矿废石进行鉴别。属于一般工业固体废物的，排石（土）场按照《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》（GB 18599—2001）的要求进行选址、设计、运行、管理和关闭。属于危险废物的，排石（土）场按照《危险废物贮存污染控制标准》（GB 18597—2001）的要求进行选址、设计、运行、管理和关闭。

从环境保护角度考虑，排石（土）场应符合以下要求：

（1）在可能的情况下，尽量采用内排石（土）场或内部临时排石（土）场，减少占用土地，减少环境影响，便于井下充填。

（2）排石（土）场应选择在山坡荒地，不占用良田、耕地，避免迁移村庄，有利于复垦造田。

（3）排石（土）场应位于居民区、工业广场等设施主导风向的下侧和生活水源的下游。

（4）不宜在居民区、工业广场、交通干线、主要输电和通讯线路、水坝、大片良田等上方布置排石（土）场。

（5）排石（土）场地地形的横坡一般宜在24°以内，工程地质较好，无大量不良地质现象，预防塌方和泥石流现象发生。

（6）有利于设置淋滤水、泥石流的处理和防护措施。

废石的排放要严格按设计进行，防止塌方和泥石流现象发生造成环境危害事件。

63.3.2　采矿废石综合利用

63.3.2.1　低品位采矿废石

低品位采矿废石在黄金矿山普遍存在。特别是金品位1 g/t左右的废石，数量很大。随着黄金资源总量的减少和生产技术水平的进步、动力成本的降低与机械效率的提高，这些废石大部分将会作为原料重新被利用。特别在进入21世纪后，废石与资源的界定发生变化；低品位矿石堆浸技术的推广应用就是实证。所以，研究人员和生产者应改变思维方式，开发新的技术与设备。随着中国经济建设与开发速度的加快，黄金资源短缺的矛盾会进一步显露出来，低品位资源将会有良好的市场。

63.3.2.2　土料或石土混合料资源

露天矿的剥离土、石土物料是巨大的可利用资源，应从环境价值论的观点上来认识。高速公路、铁路和城市、城镇、围海造地等开发建设，都需要大量的土石资源。即使在偏远的地区，随着生态建设、景区开发、道路修拓建、水力与基建工程等施工，这类资源的利用率也会越来越高。这些材料的利用，不再需耗力耗功的挖掘，会节省许多动力资源，有潜在的商业价值。设计者应首先转变观念，从区域环境效益和经济效益考虑，有时运输可能增加一点成本，但从长远来看，节省了二次环境污染治理投资，整体经济效益会更大。建设者施工时，增强环境意识，优先考虑把生产过程中产生的废土料在区域建设时使用；不仅使用在城市建设、铁路、高速公路施工上，也使用在县、镇、村规划建设上，避免一方产出土石料荒废，而另一方再挖掘耕地、山地采土，宏观上产生资源浪费，区域建设也出现经济不协调现象。

63.3.2.3 石料资源

黄金矿山的露天开采与井巷开采都排出许多坚硬的石材，如花岗岩、凝灰角砾岩、辉绿岩、混合岩等，这些石材是筑路、建筑的好材料。但是，石材在使用之前，应按照国家标准进行毒浸实验和放射性检测，达到标准后再使用。许多企业已有一些经验，如广东某些金矿企业，根据石材的特点进行加工，得到了较好的效益，采矿坑口周围看不见废石堆弃。但是，与先进的矿山管理理念仍有差别，须引进国外先进技术进行精加工，提高效益；或者使小区域造型艺术化、园林化，提高矿山精神文明建设。

63.4 其他固体废物的处置和利用

63.4.1 废堆浸矿堆的处理

63.4.1.1 废堆浸矿堆

为了降低生产成本，使低品位金矿资源得到开发利用，一些低品位金矿资源采用堆浸法提取其中的金。而堆浸后矿堆中含有大量的氰化钠，在雨季矿堆淋滤液如果外溢，其中的氰化物和重金属等会对土地和地表水造成污染，因此必须进行处理。

63.4.1.2 自然降解

自然降解可以多种方式发生作用，如光分解、氧化、挥发、吸附以及生物降解。在堆浸中氰化物的自然降解是连续发生的，这种破坏可使废堆浸矿堆达到环保要求。废矿堆中氰化物的分解破坏或损失存在着多种机理，这些机理包括：(1)细菌，即微生物作用；(2)挥发；(3)空气的作用；(4)阳光的作用。

A 微生物作用

氰化物中含有两种基本的生命元素——碳和氮，是某些微生物理想的食品。当氰化物和氧、苏打灰以及微量的磷结合，某些微生物就可旺盛生长，由微生物所进行的氰化物破坏也就可完成。氰化物氧化生成 CO_2 或碳氢化合物，而氮转化成氮气或蛋白。

生物处理过程同样也能除去硫氰酸盐、金属络合氰化物、金属以及氨。生物降解的产物包括硫、氮和碳。

B 挥发

废矿堆暴露于空气中，当淋滤液 pH 值低于 10.5 时，氢氰酸(HCN)就可能从废矿堆含氰化物的淋滤液中挥发出来；当 pH 值为 7 ~ 8 时，约 95% 以上的氰化钠以 HCN 分子形式存在，并有相当高的蒸气压。含硫化矿物废矿堆中的硫化物，在氧化铁杆菌、氧化硫杆菌的作用下能形成硫的氧化物，溶解于水成为硫酸和硫酸盐，因此随着时间的推移，废矿堆会变成酸性，有利于氢氰酸的挥发。对于散发到空气中的氢氰酸气体来讲是长期缓慢的，一般在废堆浸矿堆无法测出氢氰酸(HCN)气体，这种挥发是安全的。挥发是使废矿堆中氰化物自然消失的原因之一。

C 空气作用

空气中的氧是氰化物的一种有效的氧化剂，这个氧化反应过程必须有催化剂。许多化合物均是有效的催化剂，活性炭、氧化铁、氧化锰、黏土(白土)、沸石以及活性硅等具有一些活性的材料能起到催化剂的作用。在催化剂作用下，堆浸废矿堆中氰化物和空气反应生成氮气和二氧化碳。其化学反应式为：

$$4NaCN + 5O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2N_2 + 4CO_2 + 4NaOH$$

D 阳光作用

太阳光也能起到催化氧化氰化物反应的作用，紫外线尤其有效。废矿堆表面的氰化物或逸入空气中的氰化物，在太阳光的辐射下，尤其是在太阳光中的紫外线辐射下，可与空气中的氧气进行氧化反应。

63.4.1.3 化学破坏

氰化物破坏最快的方法就是化学氧化法。许多化学试剂均能氧化氰化物，最常用的化学试剂含有氧和氯。氧化反应既可以在废矿堆外反应后返回废矿堆中，也可以将氧化剂加入废矿堆中。

A 碱氯法

氯对氰化物是一种非常有效的氧化剂。常用氯的试剂主要有氯气、次氯酸钠以及次氯酸钙。碱性氯化法是破坏溶液中氰化物最常用的方法。从废矿堆中排出的液体可氯化后返回到废矿堆中用于破坏废矿堆中残留的氰化物，其他浸出液也可类似处理。游离氰化物和氯反应是快速、有效的，只有铁氰络合物不发生反应。

堆浸浸出一结束，废堆浸矿堆就可用质量浓度为 0.5 ~ 2.0 g/L 的工业级次氯酸钠或次氯酸钙溶液进行循环喷淋处理，直至废矿堆中氰化物处理达标。该方法快速而有效。

B 二氧化硫—空气法

INCO 公司用二氧化硫 - 空气法(SO_2/Air)或空气 - 亚硫酸盐将氰化物破坏到相当低的水平。在控制 pH 值和有少量铜作为催化剂的条件下，废水用 SO_2 和空气混合处理，可快速分解氰化物。能选择性地氧化氰化物和金属络合氰化物，同时也能除去用碱性氯化法不能除去的铁氰络合物。采用亚硫酸钠或焦亚硫酸钠配置的溶液，用石灰水控制 pH 值(pH 在 9 ~ 10 之间)，可适量加入少量铜盐作催化剂，向废堆浸矿堆进行循环喷淋，就可有效去除废矿堆中的氰化物，一般总氰化物可以处理到 0.05 ~ 1 mg/L 之间。

C 过氧化氢法

在合适的 pH 值和铜的催化剂作用下，过氧化氢可以氧化氰化物，也需要对废堆浸矿堆进行循环喷淋，但费用太高。

63.4.2 其他固体废物的处理和利用

63.4.2.1 废活性炭

采用炭浆法(CIP)生产的矿山，由于活性炭失效和破碎会产生少量废活性炭。没有使用过的新碎炭可用于废水处理、废水回收金等用途。提金后的失效或破碎活性炭由于含金较高，一般都对其进行灰化处理，但灰化一定要彻底，然后回收其中的金。回收金后的灰渣量很少，约为原活性炭的十分之一，一般投入生产流程继续回收残余的金。

63.4.2.2 废树脂

采用树脂矿浆法(RIP)生产的矿山，由于树脂中毒、失效和破碎会产生少量废树脂。其处理方法一般和废活性炭处理方法相同。

63.4.2.3 冶炼渣

金冶炼过程产生的固体废物主要是冶炼渣。采用火法冶炼主要是造渣过程形成的重金

属、砷、锑、铋浮渣，产生的冶炼渣量较大，含金品位相对较低。湿法冶炼在最后铸造金锭时产生铸锭渣，渣量较少，主要是玻璃、硼砂等无机盐类物质，渣中含金品位相对较高，主要为细小金珠粒。无论是湿法冶炼渣还是火法冶炼渣，渣中含金品位远比原矿或金精矿高得多。铸锭渣一般磨碎后采用重选的方法回收其中的金。火法冶炼渣根据渣的金品位和化学组成采取不同的方法回收金，可继续采用火法，也可采用湿法。回收金后的湿法铸锭渣和火法冶炼渣一般投入生产流程继续回收其中残余的金。

63.4.2.4 中和渣

黄金矿山中和渣主要有酸性矿坑水中和渣、湿法冶炼酸性水中和渣和难处理矿生物预氧化氧化液中和渣。矿坑水中和渣主要是硫酸钙和少量金属，是否对其进行回收应根据其含量、技术条件和经济效益决定。湿法冶炼中和渣主要是各种金属形成的难溶氢氧化物，其中含有大量金属；金属种类和含量与所处理金矿物中的金属矿物组成和含量有关，同时与采用的生产工艺有关，如提金采用锌粉置换工艺，中和渣中就会含有大量的锌。一般可作为产品出售给相关金属冶炼企业，也可对其中的金属进行回收；回收方法可根据其中金属含量和要出售的产品决定。生物氧化中和渣主要是硫酸钙、氢氧化铁和砷酸铁，东北大学和长春黄金研究院都对其中的铁、砷回收进行了技术研究，目前还没有实现工业应用。

中和渣如果排放须按 GB 5085 鉴别标准和 GB 5086 及 GB/T 15555 鉴别方法进行鉴别，并按其类别决定其处置方式。属于一般工业固体废物中第Ⅰ类一般工业固体废物的，可放入Ⅰ类库中处置；属于一般工业固体废物中第Ⅱ类一般工业固体废物的，须放入Ⅱ类库中处置；属于危险废物的，须送交有相应资质的危险废物处理单位处理或处置。

63.4.2.5 生活垃圾

矿山应设垃圾桶和垃圾收集点，收集员工日常生活产生的垃圾，收集后交当地环卫部门集中处理，也可直接送交垃圾填埋场处理。

63.5 固体废物贮存、处置标准

矿山生产产生的尾矿、废石、废活性炭、废树脂、中和渣、冶炼渣等均属于工业固体废物。工业固体废物分为一般工业固体废物和危险废物，一般工业固体废物系指未被列入《国家危险废物名录》或者根据国家规定的 GB 5085 鉴别标准和 GB 5086 及 GB/T 15555 鉴别方法判定不具有危险特性的工业固体废物；危险废物是指列入国家危险废物名录或者根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法判定的具有危险特性的废物。一般工业固体废物和危险废物的处置标准不同。一般工业固体废物的贮存和处置执行《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(GB 18599—2001)，GB 18599—2001 把一般工业固体废物分为第Ⅰ类一般工业固体废物和第Ⅱ类一般工业固体废物，第Ⅰ类一般工业固体废物和第Ⅱ类一般工业固体废物在贮存、处置场厂址选择、设计、运行、关闭与封场的环境保护要求上均有不同。危险废物的贮存执行《危险废物贮存污染控制标准》(GB 18597—2001)，处置执行《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2001)和《危险废物焚烧污染控制标准》(GB 18484—2001)。

为了分辨出尾矿、废石、废活性炭、废树脂、中和渣、冶炼渣等是一般工业固体废物还是危险废物，是一般工业固体废物中的第Ⅰ类一般工业固体废物还是第Ⅱ类一般工业固体废物，需按 GB 5085 鉴别标准和 GB 5086 及 GB/T 15555 鉴别方法对尾矿进行鉴别，确认后其

贮存和处置按上述相应的标准执行。需要指出的是矿山生产企业无权处理和处置危险废物，危险废物必须交送有相应资质的危险废物处理单位处理或处置。

一般情况下，浮选尾矿多为第Ⅰ类一般工业固体废物，通常按第Ⅰ类固体废物贮存、处置要求进行建筑尾矿库。氰化尾矿一般为第Ⅱ类一般工业固体废物，需要按第Ⅱ类固体废物贮存、处置要求建筑尾矿库。矿山产生的中和渣中一般应按 GB 5085 鉴别标准和 GB 5086 及 GB/T 15555 鉴别方法进行鉴别，并按其类别决定处置方式。

64

粉尘、废气治理和冶炼烟尘回收

64.1 粉尘治理

64.1.1 采矿粉尘治理

64.1.1.1 采矿粉尘

采矿在施工建设阶段，即矿区道路修筑、矿井和地表设施建设时均产生扬尘，其主要是建筑材料细粉（水泥、细沙、白灰等）和土壤产生的扬尘。在生产阶段，采矿凿岩、爆破、耙矿、放矿、提矿作业时产生粉尘。此外，矿石、废石运输以及废石堆放场在遇到风力时产生扬尘。就粉尘对周围环境的影响而言，一般露天开采影响较大，井下开采影响较小。

64.1.1.2 采矿粉尘治理

湿式凿岩是抑制凿岩粉尘的重要措施。湿式凿岩根据供水方式不同，有中心供水和旁侧供水两种。国内普遍采用中心供水方式的湿式凿岩。

干式凿岩捕尘主要用于水源缺乏或难于铺设水管的地方，以及冰冻期较长的露天矿，为了降低凿岩的产尘量，可采用干式凿岩捕尘措施。

水封爆破可有效抑制爆破扬尘的产生。水封爆破有两种形式：一种形式是利用特制的水袋（又称水泡泥）放入炮孔内的不同位置，封堵炮眼，在爆炸瞬间的高温高压作用下，水袋炸裂并蒸发成水雾，遇冷降温又重新凝结；此凝结水雾对粉尘有特别强的凝聚作用，使来不及形成气膜的粉尘被凝聚湿润，从而达到捕尘、降尘的目的。据资料介绍，其降尘效率可达60%，若配合喷雾洒水，除尘效率可达90%左右。另一种形式是在炮眼内直接充水，其捕尘原理与水袋相同。

喷雾是国内矿山井下降低爆破粉尘及消除炮烟常用的一种方法。其降尘原理是使水通过喷雾器形成细微水滴，以一定的速度进入含尘空气中，并占据一定的空间。水滴越多，占据的空间越大。风流中的粉尘由于惯性作用，在其流动的途径中与水滴碰撞而被水滴所捕获，达到捕尘、降尘目的。

用水幕净化巷道的含尘风流在矿山应用比较普遍，一般在距工作面20～30 m处安装水幕。

64.1.2 选矿粉尘治理

64.1.2.1 选矿粉尘

选矿在施工建设阶段产生的粉尘和采矿基本一样。在生产阶段，原矿破碎、筛分过程和

矿石输送、提升、装卸等环节产生生产性粉尘。一般破碎、筛分过程中产生的粉尘为有组织排放，矿石输送、提升、装卸等环节产生的粉尘多为无组织排放，粉尘质量浓度相对较低。此外，原矿露天堆放场在遇到风力时将产生一定的扬尘。

64.1.2.2 选矿粉尘治理

选矿粉尘主要采用喷洒水和除尘器收尘的方式进行治理。通常在矿石输送、提升、装卸、破碎和筛分处设喷水点，用洒水器向矿石喷洒水，保持其含水率。

除尘器收尘一般设在碎矿工段。通常在破碎和筛分设备处设集尘罩，收集破碎和筛分产生的粉尘，送除尘器进行收尘。

64.1.3 运输粉尘治理

64.1.3.1 运输粉尘

矿石、废石一般采用汽车运输，矿石、废石运输和装卸时产生扬尘。尤其是汽车路面产尘量最大。

64.1.3.2 运输粉尘治理

矿石、废石运输粉尘主要采用喷洒水和喷洒抑尘剂方法进行抑尘和降尘。可用洒水车进行喷洒，也可采用铺设固定管线，通过洒水器向路面喷洒。目前，有很多环保型的抑尘剂可供使用，价格也不贵，可定期对运输道路进行喷洒。实测表明，道路洒水后粉尘浓度由原来的23.5 mg/m^3 降低到6.8 mg/m^3，降低率达71%。除此之外，还可以采用汽车加篷、清洗车辆的方式降尘。例如：在运矿道路或其他合适处设洗车池，空载车辆经过洗车池粉尘可以得到清洗，湿润的车身还可以起到抑尘作用。

64.2 二氧化硫的处理和回收

64.2.1 二氧化硫的来源

二氧化硫(SO_2)目前是大气污染物中危害最大的一种，中国已对二氧化硫的排放实行总量控制。在生产过程中，二氧化硫主要来源于高硫难处理矿石的焙烧预处理。此外，矿山冬季燃煤采暖锅炉烟气中也含有少量二氧化硫。

64.2.2 二氧化硫烟气的净化和回收

64.2.2.1 生产硫酸

高浓度二氧化硫主要来源于高硫难处理金精矿的焙烧预处理。预处理焙烧烟气中，二氧化硫烟尘体积分数在3.5%以上称为高浓度二氧化硫烟气。一般采用接触法生产硫酸，免于外排大气中造成污染，同时回收二氧化硫变成产品，既有经济效益，又净化了空气。

64.2.2.2 石灰法

用石灰净化废气以除去二氧化硫是最有效的传统方法。在某些情况下，当要去除的SO_2浓度很低时，使用氢氧化钙或碳酸钠是很有效的。虽然石灰净化废气能符合大气规定，但是存在SO_2与石灰反应产生的石膏固体废料的处理问题。产生的石膏可能含有其他有害元素，如砷、镉、铅、汞等。

64.2.2.3 钠碱吸收法

钠碱吸收法采用 Na_2CO_3 或 NaOH 来吸收烟气中的 SO_2，并可获得较高浓度 SO_2 气体和 Na_2SO_3。

碱性吸收剂具有以下优点：

（1）吸收剂在洗涤过程中不挥发。

（2）具有较高的溶解度。

（3）不存在系统中结垢、堵塞问题。

（4）吸收能力高。

根据再生方法不同有亚硫酸钠循环法、钠盐—酸分解法；其中，亚硫酸钠循环法发展较快。

亚硫酸钠循环法是利用 NaOH 或 Na_2CO_3 溶液作初始吸收剂，在低温下吸收烟气中的 SO_2，并生成 Na_2SO_3，而 Na_2SO_3 再继续吸收 SO_2 生成 $NaHSO_3$。将含 Na_2SO_3 – $NaHSO_3$ 的吸收液热再生，释放出纯 SO_2 气体，可送去制成液态 SO_2 或制成硫酸或硫；并且，加热再生过程中得到 Na_2SO_3 晶体，经固液分离，并用水溶解后返回吸收系统。

64.2.2.4 氨法脱硫

氨是一种良好的碱性吸收剂，其碱性强于钙基吸收剂。用氨吸收烟气中的 SO_2 是气 – 液或气 – 气相反应，反应速度快，吸收剂利用率高，吸收设备体积可大大减小。另外，其脱硫副产品硫酸铵在某些地区可作为农用化肥。

64.2.2.5 海水脱硫

海水通常呈弱碱性，pH 值为 8.0 ~ 8.3，自然碱度约为 1.2 ~ 2.5 mmol/L，因此海水具有天然的吸收 SO_2 的能力。国外一些脱硫公司利用海水的这种特性，成功地开发出海水脱硫工艺。该工艺不产生任何废弃物，具有技术成熟、工艺简单、系统运行可靠、脱硫效率高等特点，在一些沿海国家和地区得到了广泛的应用。

64.2.2.6 吸附法

吸附法常用活性炭、活化煤、活性氧化铝、沸石、硅胶吸附 SO_2。吸附过程有物理吸附，也有化学吸附。通过加热或减压将已被吸附的 SO_2 解吸出来。

长沙矿山研究院通过试验确认，用活性炭干法回收二氧化硫，不仅技术上可行，而且还有一定的经济效益。

64.3 含砷废气处理

64.3.1 含砷废气的过程控制

目前，难处理金矿多属共生矿床尤其是砷、碲含金矿石较多，品位高，储量较大，远景可观。然而，处理这类矿石金浸出率只能在 20% ~ 80% 之间。为提高金回收率须焙烧后浸出，但对环境污染相当严重，往往会使居民和工人的身体健康受到严重影响。为了解决环境污染，提高金的回收率，增加黄金产量，做到综合利用，必须通过过程控制（改变原来工艺流程）方能解决污染问题。

含砷、含硫及含有机碳金矿资源的综合利用技术研究与开发一直被美国、南非、澳大利

亚、加拿大、中国等国家所重视，其开发重点是在采用某种工艺提高金回收率的同时，最大程度地降低砷对环境的污染。从国内外对该类金矿资源综合利用技术的研究路线和应用效果可以看出，目前研发、应用方向主要是通过过程控制来提高金回收率和改变砷对环境的污染。如果把石灰、氢氧化钠或碳酸钠用于除去 SO_2 时，某些砷能从废气中被去除；如果需进一步去除砷，以符合大气的规定要求，湿式电除尘器对于收集砷是有效的。

目前，长春黄金研究院已经开发应用或正在研究较先进的过程控制工艺主要有两段焙烧氧化工艺（富氧焙烧、缺氧磁化焙烧、固硫固砷焙烧、原矿循环沸腾炉焙烧等）、加压氧化工艺、两段细菌氧化工艺等，针对该类矿石进行预处理同时对砷的污染进行了较好的过程控制。

64.3.2 气体中砷化物的处理

目前，美国、加拿大和中国的一些生产企业针对大气中的砷污染，通过采用新的捕收、处理和储存三氧化二砷的工艺方法迅速减少砷污染状况。其中，加拿大首先改进了砷的回收方法，有三家大型黄金冶炼厂安装了砷的回收装置，每个装置的设计都能处理焙烧特殊矿石放出的三氧化二砷气体。自 20 世纪 60 年代初以来，西北部耶鲁耐夫地区的贾特耶鲁耐夫矿山有限公司就一直使用收砷装置；迪肯森矿的冶炼厂也采用了同样的装置。随后，在 1974 年中期，哈特奇（Hatch）联合有限公司对位于安大略省巴耳莫镇的坎贝尔红湖矿业公司采用热静电收尘器收集从焙烧炉的旋风收尘器排出的焙砂，排出热气接着冷却凝聚氧化砷，然后在冷布袋过滤器中收集的方法。该方法的主要问题是在布袋过滤器捕收的氧化砷烟尘的输送问题。这种物料冷却时，流动性很差。

在西澳大利亚湿德城西北的兰斯兹尔德金矿处理含砷矿时采用了套管式热交换器，使气体从 650 ℃冷却到 350 ℃，空气淬火是技术诀窍，在 150 ~ 180 ℃范围内，防止气体与任何可使三氧化二砷冷却的表面接触而形成一种无定型的玻璃体砷。为使气体冷却淬火又不会生成玻璃体砷，设计出一种称为气淬弯管的装置，这样砷就不会逸出，不会污染环境。

澳大利亚西部矿业公司在两段流化床焙烧器后使用气体清洗系统。此系统包括两段热旋风器和空气热交换器，使气体在进入双区电除尘器（ESP）之前冷却到 400 ℃。入口气体到静电除尘器有大约 38 g/m^3 的烟尘负荷，典型的出口烟尘量在 100 mg/m^3 以下。静电除尘器之后，净化的气体用外部空气冷却到 105 ℃，并通入四间布袋除尘室；每间除尘室有 84 个长 5505 mm、直径 130 mm 的集尘袋。基于差压传感器的测量数据，用反向空气脉冲清理这些集尘袋，大约收集了 92% ~95% 的 As_2O_3，可作商品出售。从布袋除尘室后面烟道排出的废气低于澳大利亚的 10 mg/m^3 的砷、锑、镉、铅、汞的排放标准。

在解决布袋材料问题上，起初用的是聚丙烯腈布袋，后改聚四氟乙烯，最后发现聚苯撑硫有令人满意的性能，且改善了物理卸除尘饼的情况，既去除了砷又回收了 As_2O_3。

64.4 氮氧化物的治理

64.4.1 氮氧化物及治理现状

NO_x 是污染大气的主要污染物之一。NO_x 主要来自化石燃料燃烧和硝酸等工业排放的废气以及汽车排放的尾气。通常所说的 NO_x 主要包括 N_2O、NO、NO_2、N_2O_3、N_2O_4、N_2O_5 等

几种，其中污染大气的主要是 NO、NO_2，此外 N_2O 也是污染大气（特别是高层大气）的污染物之一。NO_x 的排放会给自然环境和人类生产生活带来严重的影响。NO_x 的危害主要包括：

（1）NO_x 对人体的致毒作用。

（2）NO_x 对植物的损害作用。

（3）NO_x 是形成酸雨、酸雾的主要原因之一。

（4）NO_x 与碳氢化合物形成光化学烟雾。

（5）N_2O 亦参与臭氧层的破坏。

氮氧化合物是几种量大面广的大气污染物之一，各国政府都十分重视对 NO_x 的控制和治理，不少企业和科研人员长期致力于开发高效率、低成本的工艺和技术，并取得良好效果。

近年来，在黄金等贵金属湿法冶炼过程硝酸分银、王水溶金工艺中产生的大量氮氧化物（NO_x）气体，外排的氮氧化物对人、动物、植物及周围环境的影响越来越大。过去，国内矿山企业对氮氧化物（NO_x）气体治理力度是不够的，原因有多方面，如大部分矿山规模不大，而且一般分散在山区，再者当时人们的环保意识也不强。但是，现在由于矿产资源短缺及品位低，冶炼也形成集中处理的模式，人们的环保意识和对环境质量的要求也大大提高。因此，有效处理氮氧化物（NO_x）气体成为黄金工业及环保部门一项重大而又紧迫的任务。

目前，国内外处理氮氧化物（NO_x）气体主要方法有：传统吸收法、氧化还原法、选择性催化氧化法、非选择性催化氧化法、NO_x 抑制法、过氧化氢氧化法、生物法、电子束辐射法、铂铑催化氧化法等，但这些方法只适合于处理硝酸厂尾气、锅炉烟气、汽车尾气等低浓度的氮氧化物（NO_x）气体，而且投资巨大，不适合在贵金属湿法冶炼工艺中所产生瞬间浓度极高的氮氧化物（NO_x）气体。

64.4.2 湿法冶炼中的氮氧化物

锌粉置换工艺生产金泥中，除含有金、银等贵金属及其他铜、铅杂质等金属外，还有大量的没有反应完全的锌粉，约占金泥的 80%。在金的湿法冶炼过程中，用硝酸分银和处理其他金属杂质时，以及用王水溶金和处理其他杂质时，产生大量的氮氧化物气体。

64.4.2.1 硝酸分银

硝酸具有较强的氧化作用。在氧化还原反应中，根据还原程度的不同可以形成下列反应产物之一：$HNO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_2 \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \rightarrow NH_4^+ \rightarrow NH_3$。

硝酸被还原程度主要取决于本身的浓度和与其发生反应的还原剂活泼性。通常硝酸浓度越低被还原的程度越高，浓硝酸一般被还原成 NO_2，而稀硝酸则被还原为 NO。此外，在酸洗过程中，硝酸还会发生以下化学反应：

$$M + nHNO_3 + nH^+ = nNO_2 \uparrow + M^{n+} + nH_2O$$

$$2M + nHNO_3 + 2nH^+ = nHNO_2 + 2M^{n+} + nH_2O$$

$$3M + nHNO_3 + 3nH^+ = nNO \uparrow + 3M^{n+} + 2nH_2O$$

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO \uparrow + H_2O$$

64.4.2.2 王水溶金

按每份金分次加入 3 ~ 4 份王水（$V_{HNO_3}:V_{HCl}=1:3$）溶解金，在自然反应或后期加热搅拌

反应下,金形成三氯化金进入溶液,而银与氯作用生成氯化银沉淀被分离。在此王水溶金过程中,产生大量的氮氧化合物(NO_x)。

首先浓硝酸和浓盐酸按体积比1:3混合,制成王水。王水中浓HNO_3和HCl发生化学反应:

$$HNO_3 + 3HCl \longrightarrow Cl_2 + NOCl + 2H_2O$$

在王水中,实际上存在着几种强氧化剂:HNO_3、Cl_2和NOCl。王水的氧化性比硝酸更强,可以将金、铂等不活泼的贵金属溶解。其主要化学反应式为:

$$Au + HNO_3 + 4HCl \longrightarrow HAuCl_4 + NO\uparrow + 2H_2O$$

王水中存在的大量Cl^-具有很强的配位能力,与Au^{3+}形成$AuCl_4^-$,从而降低了金属电对的电极电势,增强了金属的还原性。

64.4.3 氮氧化物的处理

64.4.3.1 JHN系列氮氧化合物处理工艺的原理

在采用王水法进行湿法冶炼过程中,NO_x气体每天排放量可达到上百千克,对周围环境危害极大。JHN工艺及设备是根据湿法冶炼过程中氮氧化物(NO_x)产生机理确定的,在生产实践中研究发现,硝酸的被还原程度主要取决于本身的浓度和其发生反应的还原剂活性,通常硝酸浓度越低被还原的程度越高。在金泥冶炼过程中,金泥与硝酸或王水反应产生的氮氧化物(NO_x)与硝酸或王水的浓度有关。湿法冶炼过程中,产生的气体中主要含有NO_2、NO、HNO_3、HCl、水蒸气等,其中NO_x瞬间质量浓度高达10 g/m^3以上,而且在剧烈反应过程中被气体带出来大量的HNO_3、HCl气体严重地影响NO_x处理效果,在王水溶金过程中所排出的水蒸气中可能含有较高的液相金,在硝酸分银、王水溶金过程中也有一些少量的金粉和银粉在反应过程中被气体带出来。因为NO_x浓度过高且酸度较高,所以不能采用传统的氮氧化合物处理工艺及设备,根据吸收动力学与化学反应动力学,要治理瞬间浓度极高而且大风量的NO与NO_2,最佳工艺是吸收法。

气液两相间物质传递过程的理论是数十年来一直在研究的问题,已经提出的理论很多,包括溶质渗透理论和表面更新理论,但应用最广泛且较成熟的是所谓"双膜理论",亦称滞流膜理论。它不仅适用于物理吸收,也适用于气液相反应。双膜理论见图64-1。

其基本论点为:

(1) 气液两相接触时存在一个相界面,在相界面两侧各存在着一层稳定的层流薄膜,分别称为气膜和液膜。即使气液两相的主体呈湍流时,这两层膜内仍呈层流。

(2) 被吸收组分从气相转入液相的过程依次分为5个步骤:靠湍流扩散从气相主体到气膜表面;靠分子扩散通过气膜到达两相界面;在界面上被吸收组分从气相溶入液相;靠分子扩散从两相界面通过液膜;靠湍流扩散从液膜表面到液相主体。

(3) 在气液两相主体中,由于流体的充分湍流而不存在浓度梯度;即被吸收组分在两相主体中的扩散阻力略而不计。

(4) 无论气液两相主体中是否达到平衡,但在相界面处,被吸收组分在两相间已达到平衡,即认为相界面处没有任何传质阻力。

(5) 一般说来,两层膜的厚度均极薄,在膜中并没有吸收组分的积累,所以吸收过程可

以看作是通过气液膜的稳定扩散。

通过以上假定,整个吸收过程的传质阻力就简化为仅由两层薄膜组成的扩散阻力。因此,气液两相间的传质速率取决于通过气膜和液膜的分子扩散速率。从氮氧化物(NO_x)气体被吸收液吸收的双膜理论可知:它是属于气膜扩散与液膜扩散之间,所以不能采用单一的吸收工艺,如传统的填料塔、板式(筛板)塔、泡沫塔等。

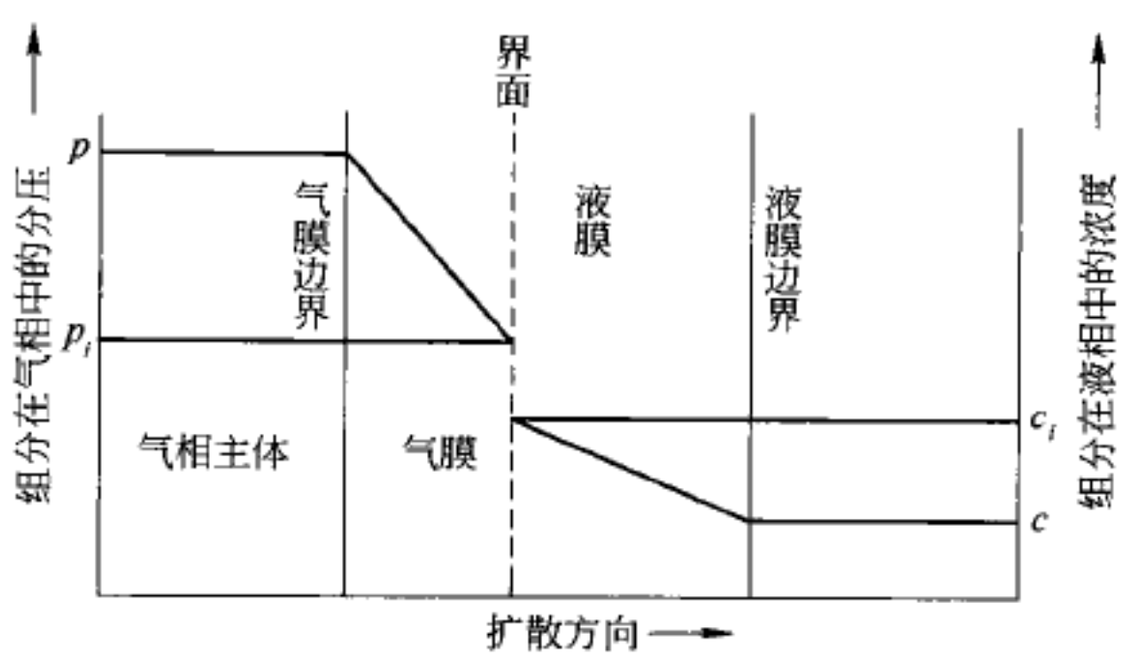


图 64-1 双膜理论示意图

64.4.3.2 JHN 系列氮氧化合物处理设备的特点

JHN 系列氮氧化合物处理设备的特点为:

(1) 设备主体部分由三个吸收塔组成。它采用耐腐蚀性强的聚丙烯或玻璃钢材料,保证设备使用寿命长及无泄漏气体。

(2) 专门设计了首先吸收盐酸和硝酸气体的工艺。当这套设备运行时,第一级吸收塔首先吸收(HNO_3、HCl)气体,保证设备运行时吸收液的耗量最低。

(3) 专门设计了缓冲工艺,对瞬间产生的浓度极高的氮氧化物(NO_x)气体以很高的效率进行处理,使处理后的气体达到国家环保排放标准。

(4) 设备采用的填料是最新的永久性填料——具有高比表面积和低阻力的特殊结构的聚丙烯填料。

(5) 设备采用的风机是耐强酸、强碱并具有高效率的玻璃钢风机。

(6) 专门设计了吸收液的液位自动控制装置,保证吸收液处在最佳液位上,避免了设备的液气现象和吸收塔空转的问题。

(7) 专门设计了高效率的除沫器,使吸收塔的除沫率达到 99% 以上,避免了大量的吸收液的损耗。

(8) 设备采用的循环泵是耐强酸、强碱并具有高效率的不锈钢隔膜泵。

(9) 单件设备少、结构紧凑、占地面积小、安装容易、工艺精练、操作简便、吸收速度快、吸收率高、吸收成本低和设备价格低。

(10) 设备美观大方,可放在室内、室外。

(11) 必要时,可通过第二级和第三级吸收塔,利用一种强氧化性吸收液,使(NO_x)气体被转变成化肥而排出。

(12) 独创的工艺设备还可以回收在王水溶金过程中被水蒸气所排出的含量较高的液相金和在硝酸分银、王水溶金反应过程中被气体带出来的一些少量的金粉和银粉。该设备

真正地实现了社会效益、环境效益和经济效益的统一。

64.5 冶炼烟尘回收与废液处理

随着黄金工业的发展和技术进步，人们对金泥冶炼生产过程中产生的烟尘逐渐有所认识，国内矿山对金泥冶炼过程所产生的烟尘也越来越重视，现在已有许多矿山生产企业对烟尘回收已采取相应措施。因为烟尘中含有金、银、铜、铅、锌等有价金属和重金属，回收烟尘可以减少金、银不必要的损失，减少资源的浪费，为企业增加经济效益，为国家多生产黄金、白银。再者，烟尘直接排入空气中，有害杂质对环境造成直接污染，通过回收烟尘可减少有害杂质对环境的污染。

金泥冶炼烟尘是在火法冶炼提取黄金过程中产生的，并通过收尘器加以回收。烟尘中含有金、银、铜、铅、锌等有价金属和重金属。

64.5.1 冶炼烟尘锌的回收

64.5.1.1 基本原理

从金泥冶炼烟尘中回收锌，是将烟尘在不同浸出条件下浸出，不溶物烘干称量计算渣率，分析锌浸出结果，确定浸出条件。所得溶液能制成含 7 个结晶水的硫酸锌，也可以制成活性氧化锌。锌回收的主要反应原理为：

$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$$

$$6KMnO_4 + 18FeSO_4 + 12H_2O \longrightarrow 6MnO_2 + 8Fe(OH)_3 \downarrow + 3K_2SO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3$$

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow Cu \downarrow + ZnSO_4$$

$$Zn + NiSO_4 \longrightarrow Ni \downarrow + ZnSO_4$$

$$Zn + CdSO_4 \longrightarrow Cd \downarrow + ZnSO_4$$

$$3ZnSO_4 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow 3Na_2SO_4 + 2CO_2 \uparrow + ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot H_2O$$

$$ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot H_2O \longrightarrow 3ZnO + CO_2 \uparrow + 3H_2O$$

64.5.1.2 硫酸浸出

从对浸渣和浸出液的分析结果来看，金、银几乎 100% 富集在浸渣中，而冶炼烟尘中的锌 98% 以上进入到浸出溶液中。

64.5.1.3 硫酸锌、氧化锌的制取

硫酸浸出液中含有许多杂质元素，所以要制取合格的化工产品就必须将杂质除去。硫酸锌溶液中影响锌产品质量的主要元素是铁、铜、铬、镍等离子。二价铁离子在加热条件下，用氧化剂氧化成三价铁离子，并形成沉淀。溶液中的铜、铬、镍等离子，用锌粉在一定条件下与各重金属离子发生置换反应，从而得到精制硫酸锌溶液。

64.5.2 冶炼烟尘金、银的回收

经硫酸处理后的烟尘浸渣中铅量约占浸渣的 50%，所以在回收金、银之前必须将这些杂质铅除去。一方面可以提高渣中的贵金属含量；另一方面也有利于提高金、银产品的纯度。考虑烟尘浸渣的组成，分几步回收金、银。除杂后回收金、银的主要反应原理为：

$$PbSO_4 + 3NaOH \longrightarrow NaHPbO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$Ag + 2HNO_3 \longrightarrow AgNO_3 + NO_2 \uparrow + H_2O$$

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$$

$$2AgCl + Fe \longrightarrow 2Ag + FeCl_2$$

$$Au + HNO_3 + 3HCl \longrightarrow AuCl_3 + NO \uparrow + 2H_2O$$

$$AuCl_3 + HCl \longrightarrow HAuCl_4$$

$$HAuCl_4 + 3FeSO_4 \longrightarrow Au \downarrow + FeCl_3 + Fe_2(SO_4)_3 + HCl$$

64.5.2.1 碱浸除铅

烟尘浸渣含铅量较高，采用浓氢氧化钠溶液在加热条件下进行浸出，铅的浸出率近90%，有些可溶性杂质随着铅的溶解也被除去，浸出渣率为48.8%。

64.5.2.2 金、银回收

经碱浸除杂后的浸渣，可直接返回到冶炼工段与金泥一起处理，也可以单独处理。单独处理可采用硝酸二次浸出，银溶解在溶液中，过滤洗涤后，用氯化钠或盐酸与过滤液中的银发生反应，生成氯化银沉淀。所得氯化银沉淀用热水经多次洗涤后，用金属铁粉置换，生成水泥银，即纯银粉。然后，过滤，烘干，配料熔铸，得到纯银锭；银锭纯度一般在99%左右。沉淀液中银质量浓度为1～2 mg/L，银的沉淀率可达99.9%，银的回收率达98%，溶液中金含量甚微。

浸银滤渣中的金采用王水进行二次浸出。金溶解进入王水溶液中，过滤，洗涤，滤渣中金品位一般为50～200 g/t，滤渣贮存。滤液经赶硝后，用还原剂还原，得到海绵金；金的还原率一般达99%以上，还原后的水溶液中金质量浓度为1～2 mg/L。海绵金洗涤、烘干后配料熔铸，得到金锭；金锭的纯度一般在98.0%～99.9%。

64.5.2.3 废液处理

在处理金泥冶炼烟尘过程中产生大量的酸性、碱性废液。废液中含有大量重金属和无机盐，而且pH值也达不到排放标准，需处理达标后才能对外排放。比较适合的废液处理方法是酸碱中和法，即将废酸、废碱溶液按一定比例混合，使pH值达到7.5～8.5之间，然后过滤，滤渣中的主要成分是硫酸铅盐，还有一些其他金属盐类沉淀。如果达不到排放标准，还需进一步处理。

65 噪声的治理

65.1 噪声的来源

凿岩、爆破、粗碎、空压机以及其他采掘机械、转运设备等产生噪声，噪声值一般大于85 dB(A)，凿岩、爆破、粗碎产生的噪声较高。井下开采对地表环境敏感点影响很小，露天开采对地表环境敏感点影响较大。地表卷扬机、空压机、柴油发电机、矿石和废石装卸、运输等产生噪声，一般噪声值大于80 dB(A)。此外，爆破时还会产生振动。

原矿破碎、筛分过程和矿石装卸、输送过程及浮选机、风机等设备运转产生生产性噪声。破碎、筛分产生的噪声较大，一般噪声值大于90 dB(A)；浮选机等设备运转产生的噪声相对较小。在厂房内设备产生的噪声对周围敏感点影响相对较小；露天设备产生的噪声对周围敏感点影响相对较大。

给生物氧化槽供氧的高压风机、生物氧化槽搅拌的转动设备及各种水泵产生噪声。高压风机噪声较大，其他相对较小。

给氰化浸出槽供氧的风机，氰化浸出槽搅拌的转动设备及各种水泵产生噪声。风机噪声较大，其他相对较小。

冶炼设备、风机和冶炼操作时产生噪声。冶炼大多在室内，产生的噪声一般也相对较低，对周围环境敏感点的影响较小。

65.2 噪声的治理

65.2.1 噪声治理的基本原理

形成噪声污染主要是声源、传播媒介和接收体三个因素。只有这三者同时存在，才能对听者形成干扰。从这三方面入手，通过降低声源、限制噪声传播、阻断噪声的接收等手段，来达到控制噪声的目的。在具体的噪声控制技术上，可采用吸声、隔声和消声三种措施。

65.2.1.1 吸声

当声波入射到物体表面时，部分声能要被物体吸收转化为其他形式的能量，称为吸声。材料的吸声性能用吸收系数来表示，吸声系数越大，则表示材料的吸声性能越好。材料的吸声性能与材料的性质、结构和声波的入射角度及声波的频率有关。多孔吸声材料的吸声机理是材料内部有无数细小的相互贯通的孔洞，当声波入射到这些材料的表面，进而入射到这些细小的孔隙内时，要引起孔隙内的空气运动，紧靠孔壁和纤维表面的空气，因摩擦和黏滞运动阻力而不易运动，使声能转化为热能而消耗掉。因此，性能良好的吸声材料要多孔，孔

与孔之间互相贯通,并且贯通的孔洞要与外界连通,使声波能进入材料内部。例如:对应1000 Hz声波,10 cm厚的超细玻璃棉的吸声系数是0.87。

65.2.1.2 隔声

隔声所采用的方法是将噪声源封闭起来,使噪声控制在一个小的空间内,这种隔声结构称为隔声罩。在声波遇到屏蔽物时,由于界面特性阻抗的改变,入射声能的一部分被反射,一部分被吸收,一部分声能透进屏蔽物继续传播。材料的隔声性能可用透声系数来表示,透声系数越小,表示透进去的声能越少,材料的隔声性能越好。材料的隔声性能与隔声体的结构、性质和入射声波的频率有关。

65.2.1.3 消声

消声是将多孔吸声材料固定在气流通道内壁,或按一定方式固定在管道中,以达到削弱空气动力性噪声的目的,消声量一般可达到10~50 dB(A)。

65.2.2 噪声治理的基本方法

噪声的污染传播可分为噪声的产生、传播和接受三个阶段。噪声的治理也根据这一特点进行,即降低声源噪声,在传播途径上控制噪声和个体防护。

降低声源噪声是在声源本身上想办法,首先是选用低噪声的生产设备和改进生产工艺使声源本身噪声降低;其次是改变噪声源的运动方式,如用阻尼、减振等措施降低固体发声体的振动,使其产生的噪声降低;再其次是使通过提高安装技术或保证安装质量来降低声源噪声。还可以通过加强日常维修、维护来降低声源噪声,如保证转动、摩擦部件之间保持润滑状态,加强维护和检修,使设备处于良好的运行状态。

在传播途径上控制噪声,主要是在传声途径上降低噪声,控制噪声的传播,改变声源已经发出的噪声传播途径,如采用吸声、隔声、声屏障、隔振、消声等措施,以及合理规划布局等,使敏感点不受或少受噪声影响。

个体防护是在人耳处减弱噪声,即受声者或受声器官的噪声防护。如在长期职业性噪声暴露场所工作的工人可以戴防声耳塞、防护耳罩或防声头盔等护耳器。

65.2.3 噪声源及治理措施

65.2.3.1 风机噪声及控制

风机噪声的频谱是复合谱,是叶片通过频率与宽带空气动力性噪声成分的迭加。风机噪声的声级,不仅与风机的结构有关,而且还与其工作状态(由全压和风量决定)有关。不同系列、型号的风机,其声级各异。

控制风机噪声的常用方法是在风机的进、出口处安装阻性消声器。对于有更高降噪要求的场合可采用消声隔声箱,并在机组与地基之间安置减震器。采取上述方法,一般可获得明显的降噪效果。国内现可提供各类风机的消声器、消声隔声箱及减震器。风机的噪声问题,从技术上来讲,基本上已得到有效的控制,而且低噪声风机已经问世。但是,对于有特殊要求的风机消声器,如要求防水、防潮、耐高温或防尘等,尚有许多研究工作有待开展。

65.2.3.2 空压机噪声及控制

空压机是使用量大面广的通用机械产品,广泛应用于机械、矿山、冶金、化工及建筑等行

业。它产生的噪声级高、影响面大,已成为危害人身健康和污染环境的主要噪声源之一。空压机的噪声是由气流噪声(主要通过进、排气口向外辐射)、机械运动部件撞击、摩擦产生的机械性噪声以及包括电动机或柴油机所产生的噪声构成。

一般固定用的容积式压缩机,周期性的进、排气所引起的空气动力噪声是整机噪声的主要来源,这种噪声一般比机械噪声高 5 ~ 10 dB(A)。往复式压缩机(容积式)由于转速较低,整机噪声一般是低频性;螺杆式压缩机(容积式)转速较高,整机噪声一般呈中、高频性;而由柴油机驱动的移动式压缩机,柴油机则是主要噪声源,其噪声一般为低、中频性,而且它的噪声级远远超过压缩机本身的噪声。

往复式空压机噪声级为 88 ~95 dB(A)、螺杆式空压机噪声级为 95 ~105 dB(A)、移动式空压机噪声级平均为 100 ~105 dB(A)。隔声罩与消声器对空压机噪声的降低起显著的作用,而对振动较突出的机组,还应采取隔振措施。

往复式空压机在进气口安装消声器后,整机噪声可降到 90 dB(A),甚至 85 dB(A)以下(1 m 距离)。如果进一步降低噪声,需要在空压机上覆盖隔声罩,可获得整机噪声的大幅度降低。螺杆式空压机只有采用带进、排气口消声器的隔声罩,才能将机组噪声降到 85 dB(A)以下。移动式空压机其主要噪声源是柴油机的排气噪声以及机壳体辐射噪声,柴油机的振动也是比较严重的;解决的方法是在排气口采用适当的排气消声器,在压缩机进气口安装进气消声器,在柴油机和压缩机座下安装适当的减振装置以及整个机组采用隔声罩,才能使机组的噪声降到 85 dB(A)以下。

正确设计或选用适当的消声器和隔声罩,是降低现有空压机噪声的关键问题。国内现可提供有效地控制低频性和低中频性噪声设备,因此采用抗性消声器较为合理。现已生产一种结合扩张室式抗性消声器原理制成的文氏消声器,对控制空压机的进气噪声,具有较好的消声效果。该消声器不但消声值高,而且具有阻损低、结构简单、使用方便等优点。

65.2.3.3 电机噪声及控制

电机(包括发电机和电动机)是使用量大面广的动力设备,目前国产的中小型电机噪声多在 90 ~100 dB(A)之间,大型电机噪声均高达 100 dB(A)以上,声能分布在 125 ~500 Hz 之间(个别的达 1000 Hz)。其噪声为低、中频性。

电机的噪声可分为:

(1) 由机械振动引起的,其能量与所辐射的声功率直接与电功率有关。

(2) 空气动力性噪声,它直接与气流的线速度有关,而线速度则与电机的转速相关。此外,通风噪声也不容忽视。

电机的主要降噪措施有:

(1) 安装隔声罩,如局部、箱式及组装式隔声罩。

(2) 改变电机冷却风扇结构,改变叶片和风叶直径,减少叶片数量。

(3) 安装消声器,电机进(出)口、尾部轴向进风消声器。

目前,国内应用较普遍的降噪措施是加设隔声罩或隔声罩配装消声器,根据电机类型结构不同,采用的降噪措施也各异。

65.2.3.4 球磨机噪声及控制

球磨机在矿山、化工、建材等行业普遍应用,是原料粉碎不可缺少的设备。但由于球磨机在运转过程中产生强烈的噪声,其噪声级通常在 105 ~115 dB(A),是目前最主要的噪声

污染源之一。

球磨机的噪声主要由以下两部分组成：

（1）筒体产生的噪声。主要是筒体转动时钢球与钢球、钢球与钢质筒体之间的相互撞击而产生的机械噪声，通过筒体向外辐射的噪声级可达 115 dB(A)以上，噪声频带较宽。

（2）电机和传动机械产生的噪声。主要是电机运转产生的电磁噪声、风扇产生的气流噪声等。电机噪声与电机功率及转速成正比，其噪声级一般为 90 ~ 115 dB(A)；传动机械噪声主要是由于齿轮间相互碰撞和零部件之间的相互摩擦而产生的。

目前，国内在球磨机噪声治理方面所采用的方法有：

（1）阻尼隔声层包扎。主要是用阻尼隔声材料将球磨机的筒体包裹起来，一般能降低 5 ~ 10 dB(A)，效果不甚理想。

（2）隔声罩。用隔声罩将球磨机的筒体部分封闭起来，阻隔了噪声的外传途径。该方法比较有效，通常降噪可达约 20 dB(A)。但安装隔声罩后，由于电机和传动机械封闭在隔声罩内，造成设备的通风、散热困难，检修、维护工作也非常不便。

（3）橡胶衬板代替锰钢衬板。筒体内衬由原来的锰钢改为橡胶衬板，可大幅降低钢球与筒体之间撞击噪声，降噪 12 ~ 15 dB(A)，效果明显，但存在橡胶衬板使用寿命短的问题。

上述三种方法中，后两种方法的降噪效果较好，降低了噪声对环境的污染程度，在一定程度上对职工的健康起到了保护作用，但仍存在如散热、通风、检修、衬板使用寿命短等问题，有待于今后进一步研究解决。

66

生态环境保护、水土保持和土地复垦

66.1 生态环境保护

黄金矿山对生态环境的影响主要涉及水土流失、绿化和塌方、滑坡、泥石流、地表塌陷以及尾矿库泄露、溃坝等。

66.1.1 采矿

66.1.1.1 露天开采

对于露天采场,在矿体开采结束后形成采坑,应按照国家有关规定采用排石(土)场堆存废石或尾矿库贮存的尾矿对采坑进行回填,填平后在废石上覆土进行植被。植被恢复应根据当地自然状况进行,最好能复垦,进行覆土造田,如果取土困难可植树或种草。同时,应选用当地树(草)种或适合当地气候和土壤环境的树(草)种进行植被恢复。

66.1.1.2 地下开采

对于地下开采,在矿体开采结束后形成大量的采空区,其岩体应力集中,容易发生垮塌而诱发地表塌陷。为了缓解采空区应力集中程度,预防和减少因垮塌而造成地表塌陷,一般对采空区采用充填和封闭相结合的方法进行处理,充填物主要采用废石或尾矿。

对于地表形成的塌陷区应保存好表层土壤,采用废石或尾矿回填,填平后用保存的土壤进行复垦,不能复垦的要根据当地的自然、气候状况进行植被恢复。

66.1.1.3 排石(土)场

排石(土)场废石堆放不好,易发生塌方、泥石流等灾害和水土流失现象。因此,废石排放须严格按照排石(土)场设计和国家有关规定进行,排石(土)场应采用大块废石或混凝土拦石柱进行边坡稳固,废石排放呈阶梯排放,防止塌方、泥石流等灾害发生。排石(土)场应编制水土保持方案,并严格按照水土保持方案进行实施。排石(土)场上游及两侧须设截洪沟,使雨水形成的地表径流不能进入排石(土)场,减少塌方、泥石流发生的诱因,防止水土流失。在风力大时,排石(土)场将产生一定的扬尘,因此排石(土)场应经常进行喷洒水处理,防止扬尘影响周围植被的正常生长。

矿山达到服务年限并且取石回填完成后,首先对排石场进行稳定处理,用推土机对废石场地平整压实、修坡稳固;然后,覆土恢复植被,表层采用有机土壤覆盖,土层厚度根据恢复植被的类型确定,种植乔木土层要厚一些,种植灌木、庄稼或草本类土层可以薄一些,树种、庄稼或草本以适宜当地生长环境和生长速度快的种类为好。植被恢复后,应定期进行观测,发现异常后及时进行处理。

66.1.2 选矿和提金

选矿和提金生产过程主要是尾矿库对生态环境的影响。尾矿扬尘、输送管道泄漏、尾矿库泄露、溃坝等均会对生态环境造成影响。

66.1.2.1 尾矿库

尾矿坝的设计和建造应严格按照《选矿厂尾矿设施设计规范》的规定进行，土石坝边坡须覆土处理，并种植植被。坝体两侧须修筑排水沟，预防雨水侵蚀。尾矿坝须进行安全评价，评价坝体稳定性，坝顶设置观测桩，在附近山体稳固段设置参照点，并定期进行观测，发现问题及时解决，防止因坝体不稳而造成管涌甚至垮坝事故。

尾矿库内须保持一定的水域面积，防止或减少扬尘产生而影响周围植被正常生长。同时，库内存水须在安全警戒线以内，防止连续暴雨造成漫顶事故。

尾矿库内的排水设施要定期进行检查，保持排水畅通，防止因排水设施堵塞或不畅造成漫顶事故。

66.1.2.2 库周排水

尾矿库上游须设拦水坝，两侧须设排水沟，将尾矿库周围的汇水导排到尾矿库下游，防止尾矿库周围汇水进入尾矿库，以导致造成尾矿库漏排、漫顶甚至溃坝等事故。

66.1.2.3 尾矿输送

尾矿输送管路的设计和建造须严格按照《选矿厂尾矿设施设计规范》的规定进行，并定期进行观测，发现问题及时解决，防止因尾矿输送管路损坏造成尾矿泄漏事故。尾矿泄漏事故一旦发生要及时处理，泄漏的尾矿要及时运送到尾矿库内，并对尾矿覆压而损毁的植被及时进行恢复。

66.1.3 绿化

绿化是对黄金矿山环境保护采取的生物措施，可以减少由于金矿开发对环境的污染及对生态平衡的破坏。由于各种绿色植物对空气中有害成分具有吸收净化能力，因此可以起到净化空气的作用，而且还有一定的隔声降噪和美化矿区环境的作用。

厂(矿)区在项目建设设计时应对空余土地进行绿化设计，在办公区宜设置花坛或绿荫观赏植物，在道路两侧宜种植乔木，车间空地宜种植草坪或灌木，厂(矿)区、排石(土)场和尾矿库周围宜种植有隔尘、降噪作用的高大乔木，若处在山坡地，不利于乔木生长，则可种植灌木。绿化树种、草种和花种以适宜当地自然、气候环境和抗污染的种类为好，要注意易活、速长和便于管理，并适当考虑经济效益。

66.2 水土保持

66.2.1 水土流失

矿山主要是地下矿藏开采、地表设施建设和矿区道路修筑等基本建设，不注意水土保持，会破坏地面植被和稳定的地形。同时，将废土弃石随意倾排，会造成水土流失。

造成水土流失的原因有：

(1) 地面坡度大。矿山建设造成地面坡度大，地形稳定性降低。地面坡度越陡，地表径

流的流速越快,对土壤的冲刷侵蚀力就越强。

(2) 降雨冲刷。产生水土流失的降雨一般是强度较大的暴雨。降雨强度超过土壤入渗强度才会产生地表(超渗)径流,造成对地表的冲刷侵蚀。

(3) 土地占用。矿山建设中,排石(土)场、尾矿库、矿区道路、地面设施(生产车间、办公)占用土地。地表剥离土堆放造成土壤质地松软,遇水易蚀,抗蚀力很低。废土弃石随意倾排,均可造成水土流失。

(4) 植被破坏。矿山建设造成地面植被破坏,林草植被郁闭度降低,保护土壤不被侵蚀的作用降低。

66.2.2 水土保持

进行水土保持的方法有:

(1) 拦渣。排土场设置挡土墙,保存好地表剥离土。尾矿库设置尾矿坝,用于存放废弃尾矿。

(2) 护坡。陡峭坡地设置挡土墙,防止水土流失。缓坡种植乔、灌木,涵养水分和防止水土流失。

(3) 土地整治。工业广场和作业场地进行土地平整。坡地设置挡土墙,进行阶梯式平整。人行和车行道路进行地面硬化。

(4) 导排水。陡坡设置截水沟和排水沟,收集和导排地表径流。工业广场设置排水沟渠,收集和导排工业广场汇水。尾矿库上游设置截水坝,两侧设置排水沟渠,收集和导排尾矿库周围汇水。排石(土)场上游设置截水沟,两侧设置排水沟,导排进入排石(土)场的地表径流。

(5) 防风固砂。尾矿库要保持一定的水域面积,排石(土)场要经常用水喷淋,裸露地面要植树种草,矿山达到服务年限后要对排石(土)场和尾矿库进行植被恢复,防止或减少扬尘的产生。

(6) 泥石流防治。采矿废石应按照设计要求排放,呈阶梯式稳定排放,排石(土)场应采用大块废石或混凝土拦石柱(墙)进行边坡稳固,防止泥水进入排石(土)场诱发泥石流。

66.3 土地复垦

矿山采矿不可避免地要占用和破坏部分耕地、农田、草原或森林,影响环境及生态平衡。但是,可以通过工程措施,使占用的土地得到恢复,重新用于农、林、牧、副、渔业、旅游业、工业及民用场地,这就是矿山的土地恢复与利用,简称土地复用。

对于砂金矿床,采金船将滩地下面6~7 m深的砂石翻至地表,将表土换成了底土,由砾石、黄砂、黏土组成了新的地表结构,失去了原先的形状,成了寸草不生的“不毛之地”。每到汛期或暴雨来临,河水横溢,四处奔流,造成了严重的水土流失,川谷的下游则出现河水浑浊、河床淤高、洪积漫滩等现象。地表生物遭到严重破坏,生态失去了平衡,所以必须复土。

土地复土工程应把它纳入开采工艺,即将采矿、运输及排土工艺综合考虑,形成统一的采矿—运输—排土—土地复用工艺过程。这样,既能保证整个露天采矿生产工艺的合理,又兼顾了土地复用工程,降低了土地复用的费用。其采取的措施为:

(1) 减少排土场占地。露采金矿排土场占地一般为总占地面积的50%以上。因此,要

合理选择排土场和尾矿场的堆积方式,尽可能将排土场和尾矿场结合在一起。有条件时采掘与排弃工艺综合考虑,实行内排。

(2) 实行分区开采。在露天开采范围内,尽可能考虑分区开采,为恢复土地提供有利条件。例如:在开采顺序合理的前提下,可先开采表土层或没有表土的采区;下一个采区剥离的表土,排至前采区的外部排土场的表层,进行土地复用;当沿倾斜方向推进时,表土和岩石的剥离可同时进行,以便随时有表土可供选用。

(3) 预先剥离。对于砂金矿床采金船预先剥离表土(腐殖土),直接送到船后平整的尾矿堆土,复土后可植树造林。开采和恢复相结合,采金船要配备专用推土机,保证预剥离、开采、平整、表土复原的连续作业,做到开采和复土同时进行。

(4) 改造船型。在排尾矿处,增加尾矿泵(砂泵),便可使砾石在下,细砂在上,可降低尾矿堆高度,有利于平整复土、恢复植被。

(5) 制定环保规划。对于留下的环保“欠账”要定出规划,分期分批进行治理,尽力减少和消除采金生产给自然环境带来的不利影响。

67

环境保护管理

67.1 管理机构、管理办法与管理制度

67.1.1 环境保护管理机构

要做好环境保护工作，首先要有职责明确的环境保护管理机构，对本单位环境保护工作实行统一管理。

环保管理机构一般由环境保护责任人、分管领导、业务管理机构和业务管理机构负责人、业务人员等组成。根据国家相关要求，企业法定代表人（或委托人）是环境保护第一责任人，全面负责本企业的环境保护工作。企业应当指定一名分管领导，具体负责本企业环境保护工作，下设环境保护业务管理部门。管理部门设负责人、业务人员等，管理部门负责实施各项环境保护工作。

环境保护管理机构主要职责为：

（1）贯彻执行国家、地方环境保护部门和上级部门有关环境保护、清洁生产等法律、法规和规定。

（2）组织制定和审定企业环境保护长远规划和年度计划。

（3）组织制定和审定环境保护管理方案、污染物减排方案和突发重大事故环境保护应急救援预案。

（4）组织制定和审定各项环境保护管理制度和考核指标，并督促贯彻落实。

（5）协助处理环境污染和生态破坏事故。

（6）讨论决定和解决环境保护工作中的其他重大问题。

67.1.2 环境保护管理办法与制度

环境保护管理机构负责起草、制定和组织审定各项环境保护管理办法。

67.1.2.1 环境保护管理办法

企业环境保护管理机构组织制定环境保护管理办法。环境保护管理办法应该在保护和改善环境，保护职工健康，预防和减轻矿产资源开发利用等生产经营活动对环境造成的不利影响，减排污染物和促进企业可持续发展方面作出全面、统一的规定。

67.1.2.2 环境保护发展规划

企业环境保护管理机构根据国家、地方环境保护发展规划和环境保护主管部门的要求，根据企业环境保护管理办法，组织制定环境保护长期发展规划和年度环境保护发展计划，做到有计划、有步骤地实施各项环境保护工作。

67.1.2.3 清洁生产领导小组

企业环境保护管理机构组织企业员工成立清洁生产领导小组。清洁生产领导小组在企业环境保护管理机构的领导下组织实施企业清洁生产工作，组织全体员工对生产全过程污染控制和生态保护进行监督。

67.1.2.4 环境保护管理制度

企业环境保护管理部门根据企业生产与环境影响实际情况组织制定企业各项环境保护管理制度，经企业环境保护管理机构审定后组织实施，并严格按照各项环境保护制度执行。

67.2 清洁生产

67.2.1 清洁生产目的

企业应不断进行技术改造和技术革新，淘汰浪费资源和严重污染环境的、落后的生产技术、工艺、设备和产品，采用先进的工艺技术与装备，使用清洁的能源和原料，不断改进环境保护管理、综合利用等措施，从源头削减污染，提高资源利用效率，减少或避免生产、服务和产品使用过程中污染物的产生和排放。

67.2.2 清洁生产措施

企业不断进行清洁生产，定期对清洁生产领导小组提出的清洁生产建议进行审定，采纳促进企业清洁生产发展的建议。采纳的建议对建议人根据环境和经济效益情况给予鼓励，对从事清洁生产研究、示范和培训以及实施清洁生产技术改造的人员和项目给予支持和扶持。

在进行技术改造和技术革新过程中，应当采取以下清洁生产措施：

（1）采用无毒、无害或者低毒、低害的原料，替代毒性大、危害严重的原料。

（2）采用资源利用率高、污染物产生量少的工艺和设备，替代资源利用率低、污染物产生量多的工艺和设备。

（3）对生产过程中产生的废物、废水和余热等进行综合利用或者循环使用。

（4）采用能够达到国家或者地方规定的污染物排放标准和污染物排放总量控制指标的污染防治技术。

企业可根据清洁生产水平和发展需要，按照国家有关环境保护管理体系认证的规定，向国家环境保护主管部门授权的认证机构提出认证申请，进行环境管理体系认证，提高企业清洁生产水平。

67.3 建设项目

67.3.1 环境影响评价

新建、扩建、改建和技术改造项目，依据《中华人民共和国环境影响评价法》，在可行性研究阶段必须委托有资质单位进行环境影响评价，对建设项目实施后可能造成的环境影响进行分析、预测和评估，提出预防或者减轻不良环境影响的对策和措施。

建设项目预防或者减轻不良环境影响的对策和措施，应该按照该建设项目环境影响报

告书(表)及其批复的要求进行实施。

67.3.2 “三同时”

依据《中华人民共和国环境影响评价法》,建设项目中防止污染的设施,必须与主体工程同时设计、同时施工、同时投产使用。防止污染的设施必须经原审批环境影响报告书的环境保护行政主管部门验收合格后,该建设项目方可投入生产或者使用。

67.3.3 项目竣工验收

依据《建设项目环境保护管理条例》,建设项目竣工后,建设单位应当向审批该建设项目环境影响报告书(表)的环境保护行政主管部门申请该建设项目需要配套建设的环境保护设施竣工验收。

67.4 排污许可

排放废水、废气污染物以及在生产中产生噪声污染和工业固体废物及危险废物的企业,必须到当地相应的环境保护行政主管部门申请办理排污许可证,并做到持证排污、按证排污。

67.5 环境监测

企业应该对污染防治设施和设备的处理状况、排污状况以及污染物排放对周围环境的影响及其变化情况进行监测。经常性监测最好由企业监测站(室)进行,定期的环境监测一般委托当地环境监测站进行。

67.5.1 含氰废水的监测

对含氰废水的监测项目主要有:pH 值、氰化物、COD、重金属离子、余氯(采用碱氯法处理含氰废水的进行监测)。

监测点位设在含氰废水处理站进出口及尾矿库排放口。

监测时间根据工作制度、工作时间和生产排班确定。

监测频次最少应该每班 1 次,即 8 小时 1 次。

67.5.2 对粉尘的监测

粉尘主要有破碎车间和井下产生的生产性粉尘。

监测项目主要有:TSP、PM_{10}。

监测点位于生产车间排放口和排风井井口。

监测时间根据生产实际情况,在正常生产时监测。

监测频次最少应该每月 1 次。

67.5.3 噪声的监测

噪声主要是各种生产设备运转时产生的生产性噪声。

监测项目为:A 声级。

监测点位设在厂(矿)界周围,距厂界 1 m 处。

监测时间根据生产实际情况,在正常生产且设备运行时监测。

监测频次最少应该每年 1 次。

67.6 环境保护档案管理

企业环境保护业务管理部门应该设专人保管环境保护档案,对企业环境保护工作所形成和积累的文件、材料和报告进行整理,立卷归档保存,并做到及时归档或同步归档。环境保护档案的保管期限应该按永久、长期、短期 3 种进行。凡在工作查考、经验总结、科学研究等方面具有长远利用价值的,应永久保存;凡在较长时间内具有查考利用价值的,应长期(16 ~ 50 年)保存;凡在一定时期具有利用价值的,应短期(15 年以内)保存。

参 考 文 献

[1] 高大明. 氰化物污染及其治理技术[J]. 黄金,1998,19(1 ~ 12):57 ~ 59;57 ~ 59;57 ~ 59;55 ~ 57;57 ~ 59;56 ~ 58;58 ~ 60;56 ~ 58;58 ~ 59;54 ~ 56;58 ~ 59;53 ~ 55.

[2] 李哲浩,吕春玲,刘晓红. 黄金工业废水治理技术现状与发展趋势[J]. 黄金,2007,28(11):43 ~ 46.

[3] 鲁玉春,左玉明,薛文平,等. 高铜贫液两步沉淀除杂全循环工业试验的研究[J]. 黄金,2000,21(3):45 ~ 49.

[4] 薛文平,薛福德,姜莉莉,等. 含氰废水处理方法的进展与评述[J]. 黄金,2008,29(4):45 ~ 50.

[5] 左玉明, 袁玲,符金武. 偏重亚硫酸钠 - 空气法处理酸性含氰废水的应用研究[J]. 黄金,1999,20(5):41 ~ 44.

[6] 廖赞,朱国才,兰新哲. 用强碱性阴离子交换树脂回收氰化物的研究[J]. 黄金,2005,26(3):37 ~ 42.

[7] 仲崇波,王成功,陈炳辰. 活性炭对水解除氰的影响研究[J]. 黄金,2002,23(4):43 ~ 47.

[8] 巩春龙,杜淑芬,张微. 离子交换树脂处理含氰废水的试验研究[J]. 黄金,2007,28(2):51 ~ 52.

[9] 杜淑芬,袁玲,徐克贤,等. 三步沉淀法处理贫液全循环工艺的应用[J]. 黄金,2009,30(12):56 ~ 58.

[10] 吴学英,李哲浩,韩晓光. 清洁生产集成技术在辽宁天利生物氧化提金厂的应用[J]. 黄金,2008,29(5):45 ~ 48.

[11] 刘晓红,陈民有,徐克贤,等. 臭氧氧化法处理尾矿浆中氰化物工艺的研究[J]. 黄金,2005,26(6):51 ~ 53.

[12] 李哲浩,朱军章,张微,等. 金、银湿法冶炼过程中氮氧化物气体处理工艺的可行性选择[J]. 黄金,2007,28(3):49 ~ 52.

[13] 刘晓红,李哲浩. 金精矿浸出含氰废水综合处理的研究与工业实践[J]. 黄金,2002,23(9):41 ~ 44.

[14] 徐克贤,袁玲,杜淑芬,等. 尾矿库外排含氰废水处理试验研究[J]. 黄金,2009,30(10):52 ~ 54.

[15] 陈天贵,赵晓娟. 氰化污水零排放工艺研究与应用[J]. 黄金,2001,22(5):41 ~ 43.

[16] 邢相栋,兰新哲,宋永辉,等. 氰化法提金工艺中“三废”处理技术[J]. 黄金,2008,29(12):55 ~ 61.

[17] 杨旭升,林明国. 含氰废水综合治理闭路循环的应用实践[J]. 黄金,2001,22(7):40 ~ 42.

[18] 崔学奇,滕宝强,王彩霞. 氰化厂浸金贫液除杂工艺生产实践[J]. 黄金,2001,22(12):45 ~ 46.

[19] 罗志凯,张建军. 紫金山金矿含铜废水处理工艺研究[J]. 黄金,2004,25(增刊):111 ~ 114.

[20] 马杰,王建国. 河东金矿选矿废水循环利用实践[J]. 黄金,2002,23(8):39 ~ 42.

[21] 赵玉娥,徐克贤,高大明. 悬浮物沉降与治理试验[J]. 1989,10(12):46 ~ 48.

[22] 赵玉娥. 采金船排放废水中悬浮物和 COD 相关性研究[J]. 黄金,1997,18(10):54~56.
[23] 戴玉华,饶运章,吴红,等. 矿山酸性废水与重金属污染规律研究[J]. 黄金,2007,28(7):45~47.
[24] 徐承焱,孙春宝,莫晓兰,等. 清洁无废回收利用尾矿集成化技术研究[J]. 黄金,2008,29(12):51~54.
[25] 徐新阳,陈熙. 五龙金矿含氰尾矿浆充填前的处理研究[J]. 黄金,2008,29(10):53~56.
[26] 宋玉国,巩春龙,郭树林,等. 黄金矿山节约资源能源与减排[J]. 矿产保护与利用,2009(1):35~37.
[27] 李哲浩. 黄金工业资源综合利用现状与发展趋势及资源化对策建议[J]. 中国矿业,2008,17(1):49~52.
[28] 王云生,肖永站. 浅谈矿井柴油铲运机尾气的污染与防治[J]. 黄金,2001,22(4):48~50.
[29] 刘心中,姚德,杨新春,等. 利用黄金尾矿砂制造微晶玻璃花岗石[J]. 黄金,2002,23(5):41~43.
[30] 迟春霞,沈强. 尾矿干堆技术探讨[J]. 黄金,2002,23(8):47~49.
[31] 陈文清. 浅谈紫金山金矿废石和废渣堆场边坡治理[J]. 黄金,2004,25(增刊):115~117.
[32] 赵星光,谭卓英. 露天矿山运输路面抑尘剂的研究与综述[J]. 黄金,2005,26(9):48~50.
[33] 焦绪国,刘学杰. 黄金矿山尾矿库覆土造田[J]. 黄金,2004,25(1):46~47.
[34] 薛文平. 黄金矿山固体废物的危害与资源再利用[J]. 黄金,2004,25(2):37~40.
[35] 王伟之,张锦瑞,邹汾生. 黄金矿山尾矿的综合利用[J]. 黄金,2004,25(7):43~45.
[36] 刘洪兴,王仁生. 利用选金尾矿生产加气砼砌块[J]. 黄金,2004,25(9):51~53.
[37] 李培良,马耀丽,常青法,等. 我国矿山固体废弃物资源化状况分析[J]. 黄金,2004,25(10):48~51.
[38] 唐占信,王炳香. 浅谈山东招金集团矿山生态环境重建[J]. 黄金,2002,23(7):35~38.
[39] 陈绳武. 矿山环境保护[M]. 成都:成都科技大学出版社,1987.
[40] 郭硕朋译. 金氰化厂废水处理工艺现状[M]. 长春:冶金工业部长春黄金研究所,1990.
[41] 国家环境保护总局环境工程评估中心. 环境影响评价相关法律法规汇编[M]. 北京:中国环境科学出版社,2005.
[42] 国家环境保护总局环境工程评估中心. 环境影响评价技术导则与标准汇编[M]. 北京:中国环境科学出版社,2005.
[43] 冶金工业部长春黄金研究所编译. 黄金生产的环境保护[M]. 长春:冶金工业部长春黄金研究所,1985.
[44] 《黄金生产工艺指南》编委会. 黄金生产工艺指南[M]. 北京:地质出版社,2000.
[45] 《中国黄金生产实用技术》编委会. 中国黄金生产实用技术[M]. 北京:冶金工业出版社,1998.

第12篇　贵金属技术经济及案例

贵金属生产技术实用手册

第1篇　总论
第2篇　贵金属矿床
第3篇　贵金属采矿
第4篇　贵金属选矿
第5篇　金银冶金
第6篇　铂族金属冶金
第7篇　尾矿设施
第8篇　矿井提升及选矿机电设备
第9篇　贵金属二次资源的回收与利用
第10篇　贵金属取样与测试
第11篇　黄金工业环境保护
● 第12篇　贵金属技术经济及案例
第13篇　贵金属化工产品深加工
第14篇　贵金属材料的应用与发展
附　录

技术经济理论和概念

68.1 概述

68.1.1 项目的前期工作

68.1.1.1 项目的概念

项目一般指工业投资项目，是指在一个总体设计或初步设计范围内，由一个或若干个有内在联系的单项工程所组成的，在经济上统一核算，在行政上有独立的组织形式，实行统一管理的建设工程总体。

凡属于一个总体设计的主要工程和相应的配套工程、综合利用工程、环境保护工程、供水与供电工程、铁路专用线工程以及水库的干渠配套工程等，都只作为一个项目。

68.1.1.2 项目发展周期

黄金建设项目和一般工业投资项目的发展周期类似，从最初的投资意向到建成投产，可以划分为三个时期，即投资前时期、投资期和生产运营期。从建设角度讲，相对应的就是建设前期、建设期和生产运营期。建设期是资金大量投入期；生产运营期是预期效果兑现期；而投资前期则是投资期和生产期的基础，是规划和可行性研究时期，通常把它称为决定投资命运的时期。三个时期的每一个时期又可分为若干阶段，每个阶段都包含重要的工作。

A 建设前期

项目建设前期的工作是对项目进行规划和可行性研究，是个循序渐进的过程。通常根据条件的成熟程度和工作的深度，将其分为机会研究、初步可行性研究和可行性研究三个阶段。

机会研究阶段主要是鉴别投资机会或项目设想，以提出投资或不投资的建议。机会研究一般要通过分析产品的发展趋势、资源的可靠程度、储量的大小、项目所在地的经济地理条件、为取得本项产品现有国内外生产工艺水平、建设过程以及建成后该项目与国民经济和其他部门的关系、生产成本、经济效益的估算等，来鉴别投资机会或项目设想。通过机会研究，如果证明项目可行或者尚不足以否定项目，将提出投资建议或者提出建议下一步要开展的工作。机会研究本身要求迅速而经济地确定投资方向。主要依靠情报信息资料进行估计，建设投资和生产成本是通过与现有企业的资料比较而得，允许估算误差为 ±30%。研究周期较短，大中型项目一般为 1 ~ 3 个月。

初步可行性研究又称预可行性研究，其任务是初步选择项目。初步可行性研究是介于机会研究和可行性研究之间的阶段，当机会研究尚不足以否定项目但又不能肯定值得进行

可行性研究时才进行。初步可行性研究要对机会研究中难以决定的问题做进一步调查,取得进一步的基础资料,做进一步的估计和分析,目的仍然是鉴别投资机会是否有希望,是否可能有较高的经济效益。这个阶段有时要对关键性的问题进行专题性研究。这个阶段投资和成本的估算误差应缩小到 ±20%,所需时间也较长,约为 4 ~6 个月。

可行性研究也称详细可行性研究、最终可行性研究或技术经济可行性研究。中国基本建设程序中所指的可行性研究就是指这个阶段的可行性研究。在此阶段必须深入研究有关生产纲领、厂区厂址选择、工艺技术方案、设备选型、土木工程、机构设置和组织管理、资金筹措、建设周期等各种可能的方案并进行优化,使投资费用和生产成本降到最低限度以求投入的资金能取得最为显著的效果。这阶段需要做大量的工作,收集大量详尽的资料,要求估算的质量高,投资和成本的估算误差要求控制在 ±10% 以内,花费时间较长,对大中型项目往往需要 8 ~12 个月。

可行性研究与建设程序。在实践中,通过机会研究或初步可行性研究鉴别和初步筛选项目,对有希望者形成项目建议书。项目建议书批准后开始可行性研究。可行性研究是项目的决策基础,要由有资格的机构组织评审,确认无误,编制设计任务书(或以批准的可行性研究报告代替设计任务书),小型项目程序可适当简化。

关于前期工作精度的国外资料。项目前期工作的准确度(根据国外资料,前期工作分为机会研究、预可行性研究、可行性研究和详细可行性研究四个阶段),各阶段的设计工作比重和精度见表 68-1,费用估算和估算依据的关系见表 68-2。

表 68-1 项目前期工作的准确度

研究阶段	设计工作的比重/%	误差/%
机会研究	0	±50
预可行性研究	0 ~30	±(25 ~30)
可行性研究	>30	±(10 ~15)
详细可行性研究	60	±5

表 68-2 投资和成本估算的准确度

估算类型	估算依据	误差/%
指标性估算	依据类似项目的经验数据	±30
初步估算	依据概念设计、估算价格和费率	±20
确定性估算	依据已知流程、设备选型、总图布置、设备和材料的预算价格	±10
详细估算	依据设计图纸和投标价格的实际值	±5

B 建设期

建设项目的可行性研究报告获批准后即进入项目建设期,也就是实施阶段。实施阶段包括设计、施工建设、试生产、竣工验收,而后即转入生产期。

a 设计

设计包括初步设计、技术设计和施工图设计。

(1) 初步设计。初步设计是设计的第一阶段,它是根据批准的可行性研究报告、设计任务书的要求,所做的具体实施方案,是安排建设项目和组织工程施工的主要依据。其深度应

能满足项目投资包干、招标承包、材料设备订货、土地征用和施工准备等要求，并能据此编制施工图和工程概算。

初步设计主要内容应包括：设计指导思想，建设规模，产品方案或产品纲领，总体布置，工艺流程，设备选型，主要设备清单和材料用量，劳动定员，主要技术经济指标，主要建筑物、构筑物，公用辅助设施，综合利用，三废治理，生活区建设，占地面积和征地数量，建设工期，总概算等的文字说明和图纸。

建设项目的设计要采用先进合理的技术经济指标，采用成熟的新技术。新技术的采用，要坚持一切经过试验的原则，在产品定型或有了工厂试验的技术鉴定后才能设计。

设计概算是控制建设项目总投资的主要依据。在初步设计阶段，应当根据实际情况编制总概算，有技术设计阶段的还应当编制修正总概算。

（2）技术设计。大中型项目一般采用两段设计，即初步设计和施工图设计。重大项目和特殊项目经主管部门指定，增加技术设计阶段。它的目的在于进一步论证确定初步设计中所采用的工艺流程和建筑结构上的主要技术问题、校正设备选型及其数量、建设规模及一些技术经济指标。技术设计应根据批准的初步设计文件编制。技术设计和修正总概算批准后，其作用与两段设计的初步设计作用相同。

（3）施工图设计。施工图设计是设计的最后阶段。它把初步设计（或技术设计）中确定的设计原则和设计方案根据建筑安装工程或非标准设备制作的需要，基本具体化、明确化，把工程和设备的各个组成部分、布置和主要施工方法，以图样及文字的形式加以确定并编制设备、材料明细表和施工图预算。施工图设计根据批准的初步设计（或技术设计）文件编制。它的主要内容包括：总平面图、建筑物、构筑物详图，公用设施详图，工艺流程和设备安装图以及非标准设备制作详图等。

施工图设计的深度应该满足以下要求：1）建筑工程施工；2）设备及管线安装；3）非标设备的制作；4）施工图预算的编制；5）工程价款结算。

b 施工建设

施工建设可分为施工准备、施工、生产准备和竣工验收交付生产等阶段。

（1）施工准备（或称为建设准备）。初步设计批准后，拟建项目如要单独设置筹建机构，需报请有关部门批准。施工准备工作包括：进行征地、拆迁；选定施工单位；落实施工用水电路等外部协作条件；组织大型、专用设备预安排和特殊材料预定货，落实地方材料的供应；准备必要的施工图纸；进行平整场地等工作。完成各项准备工作后，基本建设大中型项目的开工报告按隶属关系进行审批。

（2）施工。施工阶段要编制年度计划，做到计划、设计、施工三个环节互相衔接，投资、工程内容、施工图纸、设备材料、施工力量五个方面落实，保证计划的全面完成。施工单位要根据设计单位提供的施工图和有关材料编制施工组织设计。施工过程中，要严格按照设计要求和施工验收规范，确保工程质量。

（3）生产准备。为保证项目或工程建成后能及时投产，必须作好生产准备工作，主要内容有：1）招收和培训必要的生产人员，组织生产人员参加设备的安装、调试和工程验收，特别要掌握好生产技术和工艺流程；2）落实原材料、协作产品、燃料、水、电、汽等的来源和其他协作配合条件；3）组织工具、器具、备品备件等的制造和订货；4）组织强有力的生产指挥管理机构，制订必要的管理制度，收集生产技术资料、产品样品等。

(4) 竣工验收,交付生产。所有建设项目均按批准的设计文件所规定的内容建成,工业项目经负荷试运转和试生产考核,能够生产合格产品;非工业项目符合设计要求能够正常使用,都要及时组织验收。竣工验收前,建设单位要组织设计、施工等单位进行初验,向主管部门提出竣工验收报告,并系统整理技术资料,绘制竣工图,分类立卷,在竣工验收时作为技术档案,移交生产单位保存。建设单位要认真清理所有财产和物资,编制好工程竣工决算,报上级主管部门审查。竣工项目经验收交接后,应迅速办理固定资产交付使用的转账手续,加强固定资产的管理。

C 生产运营期

生产运营期包括投产期、达产期、稳产年限等概念。

(1) 投产期。指项目建成后开始生产,一般对投产的生产能力有一定要求,必须达到要求才称投产期。

(2) 达产期。指从投产时算起,至达到生产能力的年限。

(3) 稳产年限。指达到生产能力的稳定生产年限,一般要求大于服务年限的2/3。

68.1.2 项目技术经济评价

建设项目技术经济评价是由于项目的可选择性而存在的,不存在任何选择性的项目不一定进行技术经济评价工作。所谓选择,包括上项目与不上项目的选择以及如何上项目的选择。通过对可能的方案进行技术经济评价、比较,推荐技术上可行、经济上合理、对社会有益的最佳方案。所以,项目的技术经济评价工作主要表现在项目的前期工作中,是项目前期工作的有机组成部分,贯穿项目前期工作的全过程,是项目投资决策科学化的重要手段。不论是新建项目还是现有企业的技术改造,都越来越重视投资前的技术经济评价。

以某矿山项目为例,其形成过程见图68-1。

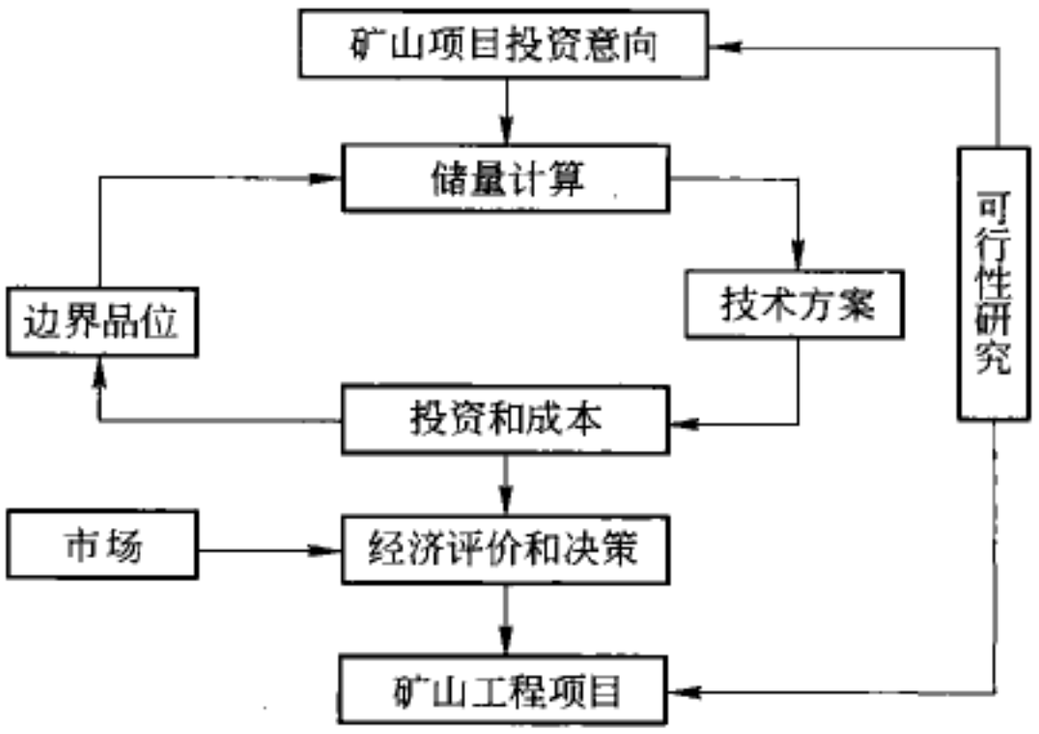


图68-1 矿山项目形成流程图

从图68-1可以看出,矿山资源的边界品位影响地质储量,储量又影响技术方案,技术方案影响项目的投资和生产成本,投资和生产成本又影响边界品位的确定,是一个循环的过程。

要确定一个好的建设方案,需要反复拟订、反复测算,逐渐逼近最佳方案,是项目小组所有成员共同协作的结果。

矿产资源开发项目的前期工作均从资源的甄别开始，一直持续到业主决定开工为止。本阶段的工作主要是确定该矿产资源的技术和经济可行性以及与未来投资有关的风险。

项目前期工作的科学性可以直接增加已勘探矿产资源的价值，从而使投资在未来具有合理的回报。

项目前期工作的内容在一定程度上由矿产资源特性和市场竞争能力所决定，许多矿床初期勘探已显示有较强的经济性，这就使前期的工作量可以大大减少。另外的一些矿山，则可能需要大量的工作以进一步确定储量、回收率、市场等内容。

68.1.3 工程项目的技术经济工作内容

在工程项目编制过程中，技术经济专业主要工作内容包括以下几方面：

（1）参与各种技术经济方案的比较和选择。

（2）根据技术方案和工作制度，编制劳动定员表，推荐生产组织和管理机构的设置，并说明人员工资、福利水平，对人员素质和培训要求，合理体现项目对人力资源的需求。

（3）根据估算项目建设投资和筹资方案，计算项目建设期发生的贷款利息或筹资费用。

估算项目的建设投资是一项专业性很强的工作，为保证投资估算科学性和客观性，各大咨询机构都设有专门的概预算专业，专门负责工程项目的建设投资估算工作。

（4）根据成本要素或扩大指标估算流动资金，并说明资金来源，合理反映项目在投产前对资金的需求。

（5）测算生产成本，包括车间制造成本和项目总成本，合理反映为获得某产品的成本和费用，必要时还应计算重要的生产作业成本。

（6）根据产品市场预测，合理选取产品价格，计算产品的销售收入。产品市场（包括重要原材料市场）预测是一项专业性很强、难度很大的工作，最好选用权威机构发布的预测，以避免过于主观和随意左右评价结论。

（7）根据国家有关政策，计算相关税赋。

（8）根据国家最新发布的国家标准《建设项目经济评价方法与参数》（现为第3版）编制评价报表，计算各项评价指标。

（9）综合以上研究和测算，高度概括本项目的特点、优势和劣势或项目的关键所在，然后提出评价结论和建议。

68.1.4 项目技术经济评价原理和依据

68.1.4.1 技术经济评价的原理和方法

从20世纪70年代中国改革开放以后，国际上先进的项目经济评价原理和方法源源不断地进入中国，国内翻译出版了很多著作，国家发改委和建设部组织编制了《建设项目经济评价方法与参数》，并在实践中不断完善，现已出第3版。

现在应用的技术经济评价原理和方法有：关于技术计量的原理和方法、关于预测的原理和方法、关于比较的原理和方法、关于货币具有时间价值的原理和应用方法、分阶段评价的原理及方法，等等。这些原理和方法将随着科学技术的不断进步而发展完善，相信在工程项目技术经济评价的实践中，将会有更科学的理论和方法出现。

68.1.4.2 技术经济评价的依据

项目的可行性研究是一项群体性工作，是由多个专业组成的工作小组完成的。各专业既有明确的分工又有密切合作。所以，技术经济评价工作的依据可分为以下几个方面：

（1）基础性资料。基础性资料主要是指项目建设的内外部条件，即在项目还没有建设时就客观存在，而当项目实施时又紧密相关的条件，包括自然条件、资源条件、原材料条件、基础设施、社会、经济、环境等内容。

（2）相关专业设计。包括相关专业确认的矿床地质储量、可采储量，有益有害组分含量、矿岩理化性质、矿山采选技术方案及技术参数、冶炼加工设计技术方案和参数、最终产品产量，各生产岗位作业制度和人力需求，废渣废水废气治理措施，机械设备装备、供水供电、土石方工程量、总图及运输等。

（3）政策和法规。包括行业准入政策、财政及税费法规。

（4）信息。包括市场信息，国内外类似项目生产和经营的技术经济指标；其他有关信息，如相关的科技论文或报道等。

总之，技术经济评价的实质是将项目所有的投入和产出以货币形式量化并转化为可比指标，与标准的衡量指标进行比较判断，而后提出技术经济的评价结论。其中，建设期的投入转化为建设投资，生产期的投入转化为成本，产品转化为收入，应对国家或地区的贡献转化为有关税费。

68.2 劳动定员和组织机构

项目的建设和建成后的生产需要进行大量的投入，包括物质的和非物质的、有形的和无形的，归纳起来可概括为两类：资金的投入和劳动的投入。在这里只就建成后发生的劳动投入的设计内容予以概略叙述，包括生产组织和管理、工作制度、劳动定员、对职工的素质要求、工资和培训等内容。编制详细的劳动定员表和综合劳动定员表。在一定程度上，劳动投入的质量决定着企业的生产经营能否持续稳定地发展。

68.2.1 生产组织和管理机构

生产组织包括工厂（或矿区）、车间（或坑口）、工段、班组等。管理机构指专为调度或协调这些生产组织的生产作业而设置的机构。生产组织和管理机构除以文字表述外，还应绘制组织机构图，更显得直观，便于理解。

68.2.2 工作制度

工业生产的工作制度包括设备的运转制度和检修制度、职工的劳动与休息制度，好的工作制度是两者的合理组合。合理的工作制度是既能保证企业持续稳定生产，又是最为安全经济的。工作制度分连续生产制和间断生产制。所谓连续生产制，是指生产作业要求每天 3 班连续运转，或每日生产 1 班或 2 班，但节假日不休息的制度。所谓间断生产制，是指每周 5 d 或 6 d 生产，但节假日可以休息的生产制度，连续生产或间断生产对劳动投入而言，主要影响定员数量。因为中国劳动法规定，合理劳动时间为每天 8 h，每周 40 h。劳动设计必须保证员工的合法的劳动与休息时间。

68.2.3 劳动定员

劳动定员是一种科学的用人标准,是企业用人的数量界限。编制定员就是根据企业的产品方向,生产规模和生产技术条件,本着节约人力、提高效率、保证企业生产经营持续稳定发展的原则,规定的企业必须配备的各类人员的数量,也是人力资源投入的合理界限。

编制定员的方法很多,几乎每个项目都需要综合运用多种方法才行。常用的定员方法有:

(1) 按设备定员。即根据设备的开动台数、人员看管定额和设备的开动班次计算定员人数。

(2) 按岗位定员。即根据工作岗位多少来计算定员人数。

(3) 按效率定员。即根据生产任务或工作量、平均劳动生产率、出勤率等因素计算定员人数。

(4) 按比例定员。即按某一类人数总额的计算定员人数。

(5) 按组织机构、职责范围或业务分工定员。主要用于确定工程技术人员和管理人员。

(6) 用"在册系数"来计算替休和补缺勤所需要的人员。在册系数的计算方法为:当采用连续工作制时,在册系数 = 365 ÷ 年制度工作日 ÷ 年平均出勤率;当采用间断工作制时,在册系数 = 1 ÷ 年平均出勤率。

年平均出勤率可参考以下数据计算:坑内采矿生产人员 90% ~93%;露天采矿生产人员 93% ~95%;选矿厂生产人员 93% ~96%;冶炼厂生产人员 92% ~95%;加工厂生产人员 94% ~96%。

68.2.4 工资和福利

工资和福利是在特定的生产工艺、技术装备、劳动环境和劳动复杂程度的条件下,职工应得的合理报酬。职工工资和福利的确定须符合国家政策和当地的工资标准。以某企业为例,其职工工资和福利内容如下。

(1) 工资。职工个人所得工资构成为:基础工资、岗位工资、技能工资、工龄工资、各项政策性津贴、各种奖金。

(2) 福利费。以工资为基础,福利费计提比例 14%。

(3) 工资附加。以工资为基础,各项附加提取比例为:职工教育费 1.5%、工会经费 2.0%、失业保险 2.0%、养老保险 23.0%、医疗保险 1.5%、住房公积金 5.0%、工伤保险 2.0%、生育保险 0.7%、残疾人就业保险 1.5%,以上 9 项合计 39.2%。

以上工资、福利和工资附加分别计入相关成本的项下:基本生产人员工资和福利费计入"直接成本";车间管理人员和辅助生产人员的工资与福利计入"制造费用";厂部、矿部各科室人员的工资和福利计入"企业管理费";全企业的工资附加均计入"企业管理费"。

68.2.5 培训

投资项目的可行性研究越来越为投资者所重视。由于市场主体的多元化和经济规律的驱使,投资项目的可行性研究逐渐从上级的"强制性行为"转变为投资者的自觉行为,而且对可行性研究的期望也越来越高。但是必须明白,项目可行性研究得出的技术经济指标和

结论一般都隐含了项目经营管理的“理想状态”这样一个前提,这种理想状态包含以下内容:一是项目的管理者具备应有的素质又具有丰富的管理经验;二是项目管理机构设置科学合理;三是经过培训的生产操作人员达到标准要求;四是生产过程中的安全管理、劳动保护措施适当,管理到位,能够避免重大不安全事故的出现;五是有符合企业实际的质量保证体系,生产的产品符合既定质量标准;六是产品销售达到了预期的市场份额。

现代化企业的主要标志之一就是职工具有较高的生产科学技术水平,但多数项目不可能直接从社会招聘到各类合格人才。组织培训是企业获得合格人才的一项重要措施,企业能否顺利投产和达产,并持续稳定地取得应有的经济效益,在很大程度上取决于培训工作的质和量。

培训包括投产前培训和投产后的培训。

68.2.5.1 投产前培训

投产前培训的方法方式很多,主要有以下几方面:

(1) 提前进厂。指主要管理人员、老工人从项目开始建设就进厂,在参与建设的过程中了解项目,熟悉项目,为投产和投产后的生产中管理上要注意的关键环节心中有数。这部分人约为总定员的 3%。其余 97% 的人员应在建设工期进行到 70% 时提前进厂,以实现投产前的全员培训。其中重点培训的比例约为总定员的 60%。

(2) 委托外培。新建项目没有内培条件,培训需 100% 到有培训条件的厂矿培训,实施委托外培。改扩建项目的外培比例约为 40%,其余 60% 的人员可在内部相关岗位培训。

(3) 重点培训。通常需重点培训的人员约为总定员的 60%。包括管理人员、技术人员、大型设备组装及维修人员、机电设备维修人员、工段长和班组长、主要操作人员等。培训期限见表 68-3。

表 68-3 投产前培训期限表

序 号	建设项目类别	培训期限/月	备 注
1	采矿	6	大型露天矿 9 个月
2	选矿	6	
3	联合企业	9	
4	冶炼	9	包括电解
5	加工	9	
6	其他	6	

注:资料来源,《有色金属工业工程建设其他费用定额》(2001 - 10)。

68.2.5.2 生产期培训

为不断提高效率,谋求企业持续稳定发展,投产后对在职职工仍需进行必要的业务或技能培训。生产期的继续培训由企业根据企业具体情况安排,仍然实施全员培训原则。

68.2.5.3 考核和培训费用

培训结束需进行考核。各类员工,特别是新招聘员工,需经培训考核合格后方可上岗。

投产前的培训费用属于建设投资的一部分,投产后的培训费用列在企业管理费项下。费用标准为职工工资总额的 1.5%。

68.2.6 劳动生产率

劳动生产率是反映企业经营效果的综合性指标之一，具有很大的技术经济意义和社会意义。劳动生产率的表示方法有多种，有按实物量计的，有按价值量计的，或按人均利润表示。

企业全员劳动生产率可以衡量企业整体的经营管理和技术水平，基本生产全员劳动生产率可以衡量基本生产的工艺技术和装备水平。

劳动生产率的标准衡量指标一般由部门或国家制定。设计者在分析评价设计项目的劳动生产率时，除用标准衡量指标外，也可以选用国内类似企业的先进指标或国外类似企业的先进指标进行分析对比，以说明本项目劳动生产率的水平或合理性。

68.2.7 劳动定员表

设计项目必须编制的劳动定员表有综合劳动定员表和劳动定员明细表，见表68-4和表68-5。

综合劳动定员估算表是总图专业、土建专业的重要设计条件。

表68-4 综合劳动定员估算表

序号	工作单位名称	昼夜出勤人员		在册人员				劳动生产率 /t·(人·a)$^{-1}$
		合计	最大班	合计	生产	管理	服务	
1	车间甲							
2	车间乙							
3	车间丙							
4	车间丁							
5	厂部							
	全厂合计							
	占在册比例							
	代表性实物量矿/t							

表68-5 岗位劳动定员明细表

序号	生产部门或岗位	实际工作人数/人				退休人员	在册人数
		班次			合计		
		夜班	白班	中班			

68.3 投资

68.3.1 概述

投资是指项目建成尚未取得收益前所必须投入的资金。建设前需对必须投入的资金进行估算。估算投资是在开工建设前对项目的建设、技术方案、设备方案、工程方案及项目实施进度等进行研究并基本确定的基础上，估算项目需要投入的总资金，并测算建设期内分年资金需要量的工作过程。估算的投资是制定融资方案、进行经济评价以及编制初步设计概算的依据。投资估算是否准确将直接影响项目的评价效果，也会影响资金筹措方案，影响建设进度和建设效果。投资估算的深度应与相应阶段的设计深度相适应。

任何项目都必须计算项目的总投资。关于项目总投资的内容，有两种表述：第一种表述，是由建设投资、建设期贷款利息和全部流动资金三部分构成；第二种表述，是由建设投资、建设期贷款利息和铺底流动资金三部分构成，其中铺底流动资金为全部流动资金的30%。

在技术经济评价中，计算项目的经济效益和评价指标采用第一种表达，即总投资包括全部流动资金的总投资。项目总投资构成见图68-2。

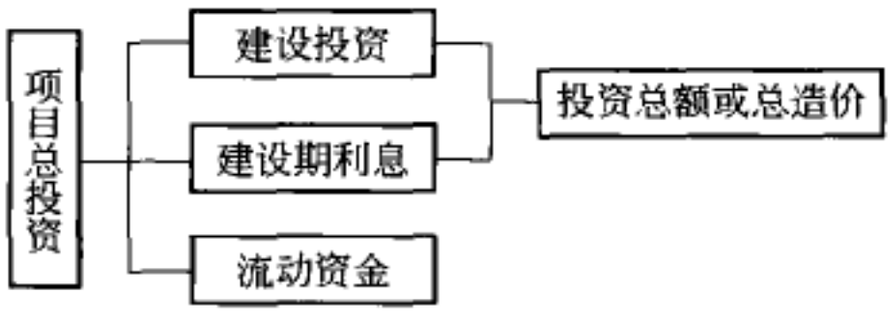


图68-2 项目总投资构成图

68.3.2 建设投资

建设投资是项目总投资的最重要组成部分，其详细构成见图68-3。

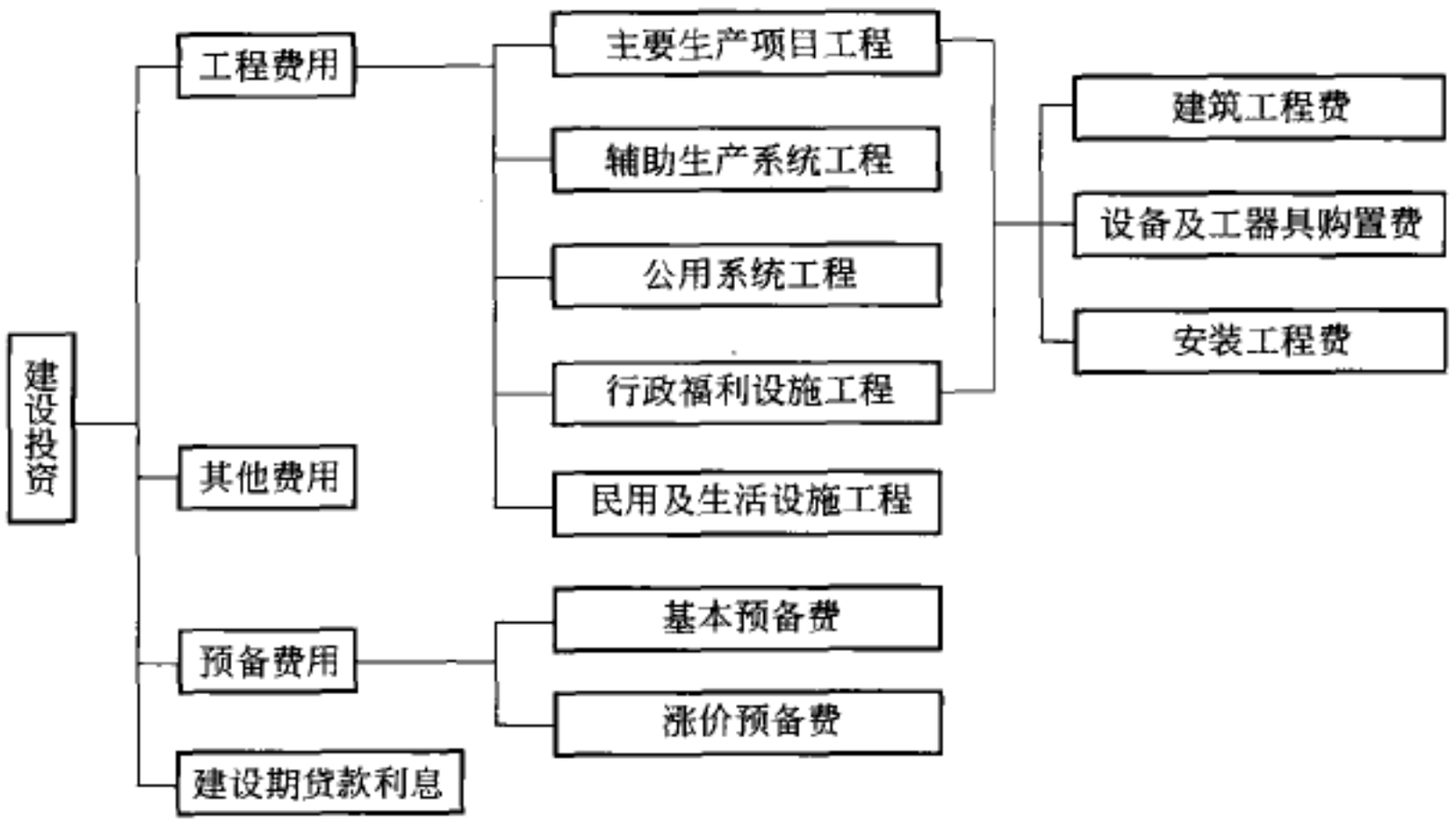


图68-3 建设投资内容构成图

其中,工程费用按单项工程项目划分,可分为主要生产系统工程、辅助生产系统工程、公用系统工程、行政福利设施工程和民用及生活设施工程等部分;工程费用按费用性质划分,又可分为建筑工程费、设备及工器具购置费、安装工程费。建成后,工程费用形成固定资产。

工程建设其他费用有将近20多项,工程类型不同,费用内容略有不同。建成后,其他费用分别形成固定资产、无形资产、递延资产。

预备费用包括基本预备费和涨价预备费。基本预备费是指在项目实施中可能发生难以预料的支出,需要事先预留的费用,主要指设计变更及施工过程中可能增加工程量的费用。涨价预备费是对建设工期较长的项目,由于在建设期内可能发生材料、设备、人工等价格上涨引起投资增加,需要事先预留的费用。基本预备费、涨价预备费,在可行性研究阶段为简化计算,一并计入固定资产。

模拟某实际项目编制的总概算书和综合概算书见表68-6,从中可以了解建设投资编制的内容、格式和数据之间的数学关系。

68.3.3 投资估算

68.3.3.1 估算深度

对建设投资估算的深度应与可行性研究阶段的设计深度相适应。投资估算应达到以下要求:

(1) 工程内容和费用构成齐全,计算合理,不重复计算,不主观提高或降低估算标准,不漏项不少算。

(2) 选用指标与具体工程之间存在标准或条件差异时,应进行必要的换算或者调整。

(3) 投资估算精度应能满足控制初步设计概算的要求。

估算方法和依据。投资估算应做到方法科学,依据充分。主要依据有:

(1) 权威机构发布的建设工程造价费用构成、估算指标、计算方法以及其他有关计算工程造价的文件。

(2) 权威机构发布的工程建设其他费用计算方法和费用标准,以及政府部门发布的物价指数。

(3) 拟建项目各单项工程的建设内容及工程量。

68.3.3.2 估算步骤

(1) 分别估算各单项工程所需的建筑工程费、设备及工器具购置费、安装工程费。

(2) 在汇总各单项工程费用基础上,估算工程建设其他费用和基本预备费。

(3) 估算涨价预备费和建设期利息。

68.3.3.3 估算方法

建筑工程是指为建造永久性建筑物和构筑物所需要的费用,如场地平整、厂房、仓库、电站、设备基础、工业窑炉、矿井开拓、露天剥离、桥梁、码头、堤坝、隧道、涵洞、铁路、公路、管线敷设、水库、水坝、灌区等项工程的费用。建筑工程投资估算一般采用以下方法:

(1) 单位建筑工程投资估算法。以单位建筑工程量投资乘以建筑工程总量计算。一般工业与民用建筑以单位建筑面积(m^2)的投资,工业窑炉以单位容积(m^3)的投资,水库以水坝单位长度(m)的投资,铁路路基以单位长度(km)的投资,矿山掘进以单位长度(m)的投资,分别乘以相应的建筑工程总量计算建筑工程费。

表 68-6 总概算书(格式和内容结构)

序号	工程项目和费用名称	估算价值/万元						技术经济指标	价值/元	投资/%
		建筑工程	设备	安装工程	工器具	其他费用	总价值	数量单位		
I	第一部分:工程费用									
I-1	主要生产工程									
1	精矿仓	271.16	158.14	14.92			444.21			
2	焙烧车间	499.70	750.37	589.56			1839.63			
3	氰化系统技术改造		401.80	37.91			439.71			
4	空压机站	16.00	25.97	2.45			44.42			
5	砷库	102.05	8.48	0.88			111.41			
6	收尘车间	309.75	1061.23	385.45			1756.43			
7	硫酸厂	333.95	2441.66	283.82			3059.43			
8	焙烧循环水泵房	23.22	76.25	10.45			109.92			
9	硫酸循环水泵房	37.26	109.22	13.42			159.90			
	小计	1593.09	5033.12	1338.85			7965.06			
I-2	公用系统工程									
1	总降压变电所	47.70	152.06	14.35			214.10			
2	锅炉房及水处理室	196.25	451.82	40.81			688.88			
3	污酸污水处理站	424.23	303.12	28.61			755.96			
4	水源地泵站	27.00	37.04	3.54			67.58			
5	总图工程	178.84					178.84			
	小计	874.02	944.04	87.30			1905.36			

续表 68-6

序号	工程项目和费用名称	估算价值/万元						技术经济指标	价值/元	投资/%
		建筑工程	设备	安装工程	工器具	其他费用	总价值	数量单位		
	第一部分:工程费用合计	2467.11	5977.16	1426.15			9870.42			
Ⅱ	第二部分:其他费用									
1	建设单位管理费					148.06	148.06	1.50%		
2	工程建设监理费					83.9	83.90	0.85%		
3	工程保险费					29.61	29.61	0.30%		
4	生产准备费					70.00	70.00			
5	工器具及生产家具购置费				30.00		30.00			
6	办公及生活家具购置费					20.00	20.00			
7	勘查设计费					14.00	14.00			
7.1	前期工作费					50.00	50.00			
7.2	工程勘查费					11.68	11.68			
7.3	工程设计费					361.69	361.69			
7.4	施工图预算编制费					36.17	36.17			
8	环境影响评价费					12.00	12.00			
9	竣工图编制费					18.08	18.08			
10	联合试运转费					108.57	108.57	1.10%		
	第二部分费用合计				30.00	963.76	993.76			
	第一、二部分费用合计	2467.11	5977.16	1426.15	30.00	963.76	10864.18			
Ⅲ	工程预备费					760.49	760.49	7%		
Ⅳ	建设投资	2467.11	5977.16	1426.15	30.00	1724.25	11624.67			

（2）单位实物工程量投资估算法。以单位实物工程量的投资乘以实物工程总量计算。土石方工程按每立方米投资，矿井巷道衬砌工程按每延米投资，路面铺设工程按每平方米投资，分别乘以相应的实物工程总量计算建筑工程费。

（3）概算指标投资估算法。对于没有上述估算指标且建筑工程费占总投资比例较大的项目，可以采用概算指标估算法。采用这种估算法，应占用较为详细的工程资料、建筑材料价格和工程费用指标，投入的时间和工作量较大。具体估算方法见有关专门机构发布的概算编制办法。

68.3.3.4 估算报表

A 建筑工程费用估算表

建筑工程费用估算表如表 68-7 所示。

表 68-7 建筑工程费用估算报表

序 号	建、构筑物名称	单 位	工 程 量	单价/元	费用合计/万元

B 设备及工器具购置费估算

设备及工器具购置费包括设备购置费、备品备件费、工器具购置费、现场制作非标准设备费、生产用家具购置费和相应的运杂费。设备购置费估算应根据项目主要设备表及价格、费用资料编制。对于价值高的设备应按单台（套）估算购置费；价值较小的设备可按类估算，主要设备价格要进行询价。国内设备和进口设备的设备购置费应分别估算。

国内设备购置费为设备出厂价加运杂费。设备运杂费主要包括运输费、装卸费、包装费、供销部门手续费和采购保管费等，运杂费可按设备出厂价的一定百分比计算。应编制国内设备购置费估算表，如表 68-8 所示。

表 68-8 国内设备购置费估算报表

序 号	设备名称	型号规格	单位	数量	设备购置费		
					出厂价/元	运杂费/元	总价/万元
	合 计						

C 进口设备购置费

进口设备购置费由进口设备货价、进口从属费用及国内运杂费组成。进口设备货价按交货地点和方式的不同，分为离岸价（FOB）与到岸价（CIF）两种价格。进口从属费用包括国外运费、国外运输保险费、进口关税、进口环节增值税、外贸手续费、银行财务费和海关监管手续费。国内运杂费包括运输费、装卸费、运输保险费等。

进口设备按离岸价计价时，应计算设备运抵中国口岸的国外运费和国外运输保险费，得出到岸价。计算公式为：

进口设备到岸价 = 离岸价 + 国外运费 + 国外运输保险费

其中:国外运费 = 离岸价 × 运费率

或 国外运费 = 单位运价 × 运量;国外运输保险费 = (离岸价 + 国外运费) × 国外保险费率

进口设备的其他几项从属费用通常按照下面公式估算:

进口关税 = 进口设备到岸价 × 人民币外汇牌价 × 进口关税率

进口环节增值税 = (进口设备到岸价 × 人民币外汇牌价 + 进口关税 + 消费税) × 增值税率

外贸手续费 = 进口设备到岸价 × 人民币外汇牌价 × 外贸手续费率

银行财务费 = 进口设备货价 × 人民币外汇牌价 × 银行财务费率

海关监管手续费 = 进口设备到岸价 × 人民币外汇牌价 × 海关监管手续费率

海关监管手续费是指海关对发生减免进口税或实行保税的进口设备,实施监管和提供服务收取的手续费。全额征收关税的设备,不收取海关监管手续费。

国内运杂费按运输方式,根据运量或者设备费金额估算。

应编制进口设备购置费估算表,如表 68-9 所示。

表 68-9 进口设备购置费估算报表

序号	设备名称	台套数	离岸价	国外运费	国外运输保险费	到岸价	进口关税	消费税	增值税	外贸手续费	银行财务费	海关监管手续费	国内运杂费	设备购置费总价
1	设备 A													
2	设备 B													
3	设备 C													
4	设备 D													
5	设备 E													
	⋮													
	合计													

注:难以按单台(套)计算进口设备从属费用的,可按进口设备总离岸价估算。

备品备件费及工器具购置费一般按占设备费的一定比例计取。现场制作非标准设备,由材料费、人工费和管理费组成,按其占设备总费用的一定比例估算。备品备件费一般按设备费的 1% ~2% 计取,工器具购置费一般按设备费的 0.5% 计取。

D 安装工程费估算

需要安装的设备应估算安装工程费,包括各种机电设备装配和安装工程费用,与设备相连的工作台、梯子及其装设工程费用,附属于被安装设备管线敷设工程费用,安装设备的绝缘、保温、防腐等工程费用,单体试运转和联动无负荷试运转费用等。

安装工程费通常按行业或专门机构发布的安装工程定额、取费标准和指标估算投资。具体计算可按安装费率、每吨设备安装费或者每单位安装实物工程量的费用估算,即:

安装工程费 = 设备原价 × 安装费率

安装工程费 = 设备吨位 × 每吨安装费

安装工程费=安装工程实物量×安装费用指标

应编制安装工程费估算表如表68-10所示。

表68-10 安装工程费用估算报表

序 号	安装工程名称	单 位	数 量	指标(费率)	安装费用/万元
1	设 备				
	A				
	B				
	⋮				
2	管线工程				
	A				
	B				
⋮	⋮				
	合 计				

E 工程建设其他费用估算

工程建设其他费用按各项费用科目的费率或者取费标准估算,应编制工程建设其他费用估算表,如表68-11所示。

表68-11 工程建设其他费用估算报表

序 号	费 用 名 称	计 算 依 据	费率或标准	总价/万元
1	土地使用费			
2	建设单位管理费			
3	勘察设计费			
4	研究使用费			
5	建设单位临时设施费			
6	工程建设监理费			
7	工程保险费			
8	施工机构迁移费			
9	引进技术和进口设备其他费用			
10	联合试运转费			
11	生产职工培训费			
12	办公及生活家具购置费			
	合计			

注:表中所列费用科目,仅供估算工程建设其他费用参考。项目的其他费用科目应根据拟建项目实际发生的具体情况确定。

F 基本预备费估算

基本预备费以建筑工程费、设备及工器具购置费、安装工程费及工程建设其他费用之和为计算基数,乘以基本预备费率计算。基本费率为12%~20%,在使用时可根据设计深度

情况和估算的把握程度酌情选取。

G 涨价预备费估算

涨价预备费以建筑工程费、设备及工器具购置费、安装工程费之和为计算基数，计算公式为：

$$P = \sum_{t=1}^{n} I_t[(1+f)^{t-1} - 1] \tag{68-1}$$

式中 P——涨价预备费；

I_t——第 t 年的建筑工程费、设备及工器具购置费、安装工程费之和；

f——年物价上涨指数；

n——计算总年数；

t——计算年度(一编制年为第一年)。

建设期价格上涨指数，政府部门有规定的按规定执行，没有规定的由可行性研究人员预测。

68.3.4 建设期利息估算

建设期利息是指项目借款在建设期内发生并计入固定资产的利息。计算建设期利息时，为了简化计算，通常假定借款均在每年的年中支用，借款第一年按半年计息，其余各年份按全年计息，计算公式为：

各年应计利息 = (年初借款本息累计 + 本年借款/2) × 年利率

有多种借款资金来源、每笔借款的年利率各不相同的项目，既可分别计算每笔借款的利息，也可先计算出各笔借款加权平均的年利率，并以此利率计算全部借款的利息。

68.3.5 建设投资初步估算

在初步可行性研究和机会研究阶段，由于受设计深度限制，往往缺少适用的估算指标或概算定额扩大指标。这时，可根据项目的建设规模、建设条件、主要工艺流程，选用类似工程项目实际投资资料进行估算。其估算方法通常采用比例法、指数法和单位投资估算法。

68.3.5.1 比例估算法

比例估算法的先决条件是：已知类似项目中占比例大的某部分(如设备部分)占整个项目建设投资(或工程费用)的比例，并能估算出拟建项目中该部分(如设备部分)的投资，其计算公式为：

$$T = 1/Z \times \sum_{i=1}^{m} Q_i \times P_i \tag{68-2}$$

式中 T——拟建项目的建设投资(或工程费用)；

Z——类似项目设备投资在建设投资(或工程费用)中的比例；

Q_i——第 i 种设备的数量；

P_i——第 i 种设备的价格；

m——设备种类数。

例：拟建项目为 6000 m^3 的制氧站，已知类似项目中设备费为其工程费用的 57%，一套制氧机组的全套设备费为 360 万元，则拟建项目的工程费用为：

$$T = 1/0.57 \times 360 \text{ 万元} = 632 \text{ 万元}$$

如果氧气站为一独立项目，则应根据项目情况，进一步估算“其他费用”、预备费；如果氧气站为某项目的子项，则列入其母项的工程费中，和其余子项一并估算“其他费用”，最后计算出整个项目的建设投资。

68.3.5.2 指数估算法

指数估算法的计算公式为：

$$T_1 = T_0 \times (S_1/S_0)^n \times \eta_1 \times \eta_2 \tag{68-3}$$

式中 T_1——拟建项目的投资；

T_0——类似项目的投资；

S_1——拟建项目的生产能力；

S_0——类似项目的生产能力；

n——生产能力指数；

η_1——拟建项目相对类似项目时间差异调整系数；

η_2——拟建项目相对类似项目时间差异调整系数。

采用指数估算法时，应注意以下几点：

（1）当拟建项目的生产能力是靠扩大或缩小类似项目主要设备的尺寸来达到，而不是靠增加或减少设备系列来达到时，采用指数法更合适一些。

（2）拟建项目与类似项目生产能力之比，即生产能力扩大或缩小的倍数不宜太大，一般不超过 10 倍，并应保持其技术范围和技术工艺的类似性。

（3）当指数法用于整个工厂的投资估算时，最好把公用、辅助设施分出来，因为这些设施受外部建厂条件的影响，其投资往往不宜用项目生产能力指数推算。

采用指数估算法时，类似项目投资和指数因素的确定是关键，主要靠估算者的工作经验。当采用指数法估算单项工程或整个工厂时，可参考下列数据：电解厂房加附属设备为 0.8，整个工厂为 0.5 ~ 0.8。

例：拟建一铜冶炼厂，其熔炼系统每年处理铜精矿 9568 t，与其工艺相同的类似铜熔炼系统的能力为每年处理铜精矿 55000 t，工程费用为 1842 万元，试估算拟建项目熔炼系统的工程费用。

对该熔炼系统来说，工程费用中的主要部分是设备及安装费用，拟建项目的设备主要是靠类似项目设备减小设计的，所以采用指数估算法，取指数 $n = 0.6$，$\eta_1 = 1$，$\eta_2 = 1$，估算结果如下：

$$T_1 = 1842 \times (9568/55000)^{0.6} = 645 \text{ 万元}$$

68.3.5.3 单位投资估算法

单位投资是指每单位产品、每单位处理量或每单位工程量的投资。在初步可行性研究和机会研究阶段，往往计算不出具体的工程量，利用已知工程单位投资估算单项工程或整个项目投资的方法。其计算公式为：

$$T_1 = S_1 \times T_{d0} \times \eta_1 \times \eta_2 \tag{68-4}$$

式中 T_{d0}——类似项目的单位投资；

其余各项同前。

这种估算方法是把项目的投资与生产能力的关系视为简单的线性关系，根据类似项目

的单位生产能力投资指标估算拟建项目的投资。这种方法比较粗,但计算简便,在没有条件具体计算工作量的情况下,仍不失为一种好的方法。

这种方法的关键是单位投资指标的选择。例如:铜电解系统的投资一般用每吨电铜的投资指标;选矿和铜冶炼往往用每天处理每吨矿石和每吨精矿的投资,而不用每吨产品的投资;冶炼烟气制酸系统的投资往往用每小时处理 1 m^3 烟气的投资而不用每吨酸的投资估算。

另外,在投资初步估算中,工程建设其他费用可以不分项计列,而参照类似工程的其他费用的百分比计算。对于工程预备费的估算,由于初步可行性研究阶段有些内外部条件不十分落实,受设计深度限制,基本预备费应估计多一些,费率可在 30% 左右选取。

初步可行性研究阶段建设投资初步估算见表 68-12。

表 68-12 建设投资初步估算表

序 号	工程和费用名称	总 价 值		备 注
		金额/万元	其中:外汇	
1	工程费用			
1.1	主要生产项目工程			
1.2	辅助生产系统工程			
1.3	公用系统工程			
1.4	行政福利设施工程			
1.5	民用及生活设施工程			
2	其他费用			
3	预备费			
3.1	基本预备费			
3.2	涨价预备费			
4	建设期贷款利息			
	合 计			

68.3.6 流动资金估算

流动资金是企业生产经营活动中处于生产领域和流通领域供周转使用的资金。在项目评价中,流动资金原则上采用分项详细估算法进行估算,当设计深度达不到分项估算的要求时,也可以采用扩大指标法。

68.3.6.1 分项详细估算法

分项详细估算法是根据成本要素,对流动资产和流动负债主要构成,即存货、现金、应收账款、预付账款以及应付账款和预收账款等几项内容分项进行估算,见表 68-13 和表 68-14,计算公式为:

$$流动资金 = 流动资产 - 流动负债$$

$$流动资产 = 应收账款 + 预付账款 + 存货 + 现金$$

$$流动负债 = 应付账款 + 预收账款$$

$$流动资金本年增加额 = 本年流动资金 - 上年流动资金$$

表 68-13 流动资金分项估算参考表

序 号	项目名称	计 算 依 据	主要影响因素	最低周转天数/d
1.1	应收账款	年经营成本	产品出厂到买方支付货款所占用的费用和时间	30～60
1.2	存货			
1.2.1	原辅材料	外购原辅材料年需金额	供货来源、供货方式和运输条件	酌情而定
1.2.2	燃料	外购燃料年需金额	供货来源、供货方式和运输条件	酌情而定
1.2.3	在产品	年制造成本—折旧—维简费	工艺流程的长短和生产周期	酌情而定
1.2.4	产成品	年经营成本—销售费用	产品销路	酌情而定
1.2.5	备品备件	修理费	备品备件来源的难易程度	酌情而定
1.3	现金	年经营成本—年直接材料费—修理费		15
1.4	预付账款	外购商品或服务费用		酌情而定
2.1	应付账款	年直接材料费用	赊购难易程度	25～35
2.2	预收账款	年销售收入		酌情而定

表 68-14 流动资金估算表

序号	项 目	最低周转天数	周转次数	建 设 期			生 产 期		
				1	2	3	4	…	n
1	流动资产								
1.1	应收账款								
1.2	存货								
1.2.1	原辅材料								
1.2.2	燃料								
1.2.3	在产品								
1.2.4	产成品								
1.2.5	备品备件								
1.3	现金								
1.4	预付账款								
2	流动负债								
2.1	应付账款								
2.2	预收账款								
3	流动资金								
4	流动资金本年增加额								

A 周转次数的计算

$$\text{周转次数} = 360\text{ 天} / \text{最低周转天数}$$

各类流动资产和流动负债的最低周转天数参照同类企业的平均周转天数并结合项目特

点确定。

B 存货估算

存货是指企业在日常生产经营过程中持有以备出售,或者仍然处在生产过程,或者在生产或提供劳务过程中将消耗的材料或物料等,包括各类材料、商品、在产品、半成品和产成品等。为简化计算,项目评价中仅考虑外购原材料、材料、其他材料、在产品和产成品,并分项进行计算。计算公式为:

存货 = 外购原材料、燃料 + 其他材料 + 在产品 + 半成品

外购原材料、燃料 = 年外购原材料、燃料费用/分项周转次数

其他材料 = 年其他材料费用/其他材料周转次数

在产品 = (年外购原材料、燃料动力费用 + 年工资及福利费 + 年修理费 + 年其他制造费用)/在产品周转次数

产成品 = (年经营成本 - 年销售费用)/产成品周转次数

C 应收账款估算

应收账款是指企业对外销售商品、提供劳务尚未收回的资金,计算公式为:

应收账款 = 年经营成本/应收账款周转次数

D 预付账款估算

预付账款是指企业为购买各类材料、半成品或服务所预先支付的款项,计算公式为:

预付账款 = 外购商品或服务年费用金额/预付账款周转次数

E 现金需要量估算

项目流动资金中的现金是指为维持正常生产运营必须预留的货币资金,计算公式为:

现金 = (年工资及福利费 + 年其他费用)/现金周转次数

年其他费用 = 制造费用 + 管理费用 + 营业费用 - (以上三项费用中所含的工资及福利费、折旧费、摊销费、修理费)。

F 流动负债估算

流动负债是指将在一年(含一年)或者超过一年的一个营业周期内偿还的债务。在项目评价中,流动负债的估算可以只考虑应付账款和预收账款两项,计算公式为:

应付账款 = (外购原材料、燃料动力及其他材料年费用)/应付账款周转次数

预收账款 = 预收的销售收入年金额/预收账款周转次数

68.3.6.2 扩大指标估算法

扩大指标估算法是按照流动资金与某种费用或收益的比率来估算流动资金的方法。这种方法适用于没有条件详细估算成本的机会研究阶段,一般可参照同类企业流动资金占销售收入、经营成本的比例,或者单位产量占用流动资金的数额估算。

68.4 成本编制

68.4.1 成本的意义

成本的意义,可以从不同的角度进行阐述:

(1) 在理论上,成本是以货币形式表现的、已经耗费的生产资料物化劳动价值和劳动者

为自己劳动所创造的价值的总和，是形成产品价格的重要组成部分

$$成本 = 生产资料物化劳动价值 + 活化劳动价值$$

$$产品价格 = 成本 + 活化劳动新创造的价值$$

（2）在企业生产经营活动中，成本是企业生产消耗的评价尺度，它不仅反映企业占用和消耗物化劳动的价值量，还反映占用的活化劳动的一部分价值量。成本是企业生产经营活动的重要的综合性指标之一。它可以综合反映技术水平、工艺的完善程度、资产的利用状况、生产组织和劳动生产率水平以及企业的经营管理水平。

（3）在项目经济评价中，成本是全面反映项目投资环境、产品方案、工艺技术设计、各项消耗的综合性指标。

（4）总成本费用是指企业在一定时期（如一年）内因生产和销售产品发生的全部费用。为了进行项目经济评价和分析，需要对总成本费用进行重新组合和分类。为了进行现金流量分析，需要编制经营成本；为了进行不确定性分析，需要编制固定成本和可变成本；为了分析工艺技术水平和成本水平，需要编制制造成本、作业（工序）成本及单位产品成本等，一般称这类成本为分类成本，或者称为成本分析。

68.4.2 成本编制原则

成本编制的原则为：

（1）成本编制应与成本对象的计算口径对应一致。

（2）各项费用应划分清楚，防止重复计算或者漏项。

（3）要客观反映技术设计的特点和装备管理水平，防止人为地提高或降低成本。

（4）编制内容和详细程度应满足项目评价的要求。对初步设计阶段的成本编制，应能指导项目投产后的成本管理和考核。

68.4.3 成本编制依据

成本编制必须以下列条件为依据：

（1）项目设计的生产工艺流程和生产消耗指标。

（2）该项目适用的原辅材料、燃料、动力价格；各类人员工资、福利和工资附加费标准。

（3）政策性费用，如资源补偿费等。

（4）本项目的组织机构设计。

（5）国家发布的现行的工业企业财务制度。

68.4.4 总成本费用的编制

任何项目的成本编制都没有捷径。首先要确认成本对象，总成本费用应与销售收入的计算口径对应一致。各项费用应划分清楚，防止重复计算或者漏项。

总成本费用是指在一定时期（如一年）内因生产和销售产品发生的全部费用，总成本费用的构成及编制通常采用以下两种方法。

68.4.4.1 制造成本法

产品制造成本加企业期间费用法，简称制造成本法，见表 68-15。计算公式为：

$$总成本 = 制造成本 + 销售费用 + 管理费用 + 财务费用$$

其中:制造成本=直接材料费+直接燃料和动力费+直接工资+其他直接支出+制造费用

表 68-15 总成本项目内容(制造成本法)

序 号	成本项目	内 容
1	原料及主要材料	经过加工构成产品实体的原料及主要材料
2	辅助材料	直接用于产品生产但不构成产品实体的材料
3	燃料	直接用于产品生产的各种燃料
4	动力	直接用于产品生产的动力费用
5	工资	从事产品生产的生产工人的工资
6	职工福利费	按规定提取的职工福利费
7	制造费用	各生产单位(车间)发生的管理与业务费用
8	管理费用	企业行政管理部门所发生的各项费用
9	财务费用	企业为筹集资金所发生的各项费用
10	销售费用	企业在销售领域所发生的各项费用

68.4.4.2 生产要素法

从估算各种生产要素的费用入手,汇总得到总成本费用,见表 68-16。采用这种编制方法,不必计算内部各生产环节成本的转移,也较容易计算可变成本和固定成本。计算公式为:

总成本费用=外购原材料、燃料、动力费+人员工资及福利费+外部提供的劳务及服务费+修理费+折旧费+矿山维简费+摊销费+财务费用+其他费用

表 68-16 生产要素内容

序 号	费用要素名称	内 容
1	外购原材料	构成产品实体的各种外购原料与主要材料及产品生产和管理中所消耗的各种外购辅助材料
2	外购燃料和动力	在生产经营活动中所消耗的各种外购燃料及外购动力
3	工资及福利费	支付全部职工的工资及按规定标准提取的职工福利费
4	外委修理费	企业的外委修理费
5	折旧费	对生产使用的固定资产、公共住宅以及福利事业用的固定资产,按规定的折旧率提取的折旧费
6	维简费	按采矿厂出矿量和国家现行的计提标准提取的矿山维简费
7	摊销费	按规定计提的无形资产和递延资产的摊销费
8	财务费用	企业为筹集资金而发生的各项费用
9	其他费用	包括办公费、差旅费、劳保费、外委运输费、土地使用费、租金支出、外委修理费等

68.4.5 成本分析

项目的总成本费用一般不容易比较、评判,所以还需要编制以下形式的成本,以供分析、对比、评价,完善项目设计。

68.4.5.1 经营成本

经营成本是项目评价特有的概念,用于项目财务评价的现金流量分析。其计算公式为:

经营成本 = 总成本费用 - 维简费 - 折旧费 - 摊销费 - 财务费用

或者,经营成本 = 外购原材料、燃料和动力费 + 工资及福利费 + 修理费 + 其他费用

式中,其他费用是指从制造费用、管理费用和营业费用中扣除了折旧费、摊销费、修理费、工资及福利费以后的其余部分。

68.4.5.2 固定成本与可变成本估算

财务评价进行盈亏平衡分析时,需要将总成本费用分解为固定成本和可变成本。固定成本是指不随产品产量及销售量的增减发生变化的各项成本费用,主要包括非生产人员工资、折旧费、无形资产及递延资产摊销费、修理费、办公费、管理费等。可变成本是指随产品产量及销售量增减而成正比例变化的各项费用,主要包括原材料、燃料、动力消耗、包装费和生产人员工资。

长期借款利息应视为固定成本,短期借款如果用于购置流动资产,可能部分与产品产量、销售量相关,其利息可视为半可变半固定成本,为简化计算,也可视为固定成本。

68.4.5.3 单位成本

单位成本是个相对于总成本的概念,是总成本为其单位成本对象所平均的结果。总成本、经营成本、加工成本、作业成本都有其相应的单位成本。单位成本带有指标性质,便于比较和评价。

计算单位成本时,要注意其成本对象,若只有一种产品,可直接按产品计算单位成本。如果总成本的对象有多个产品,如矿山采选项目,往往不止一种精矿产品。若要按产品求单位成本,则需要将总成本分摊于两种产品上,再分别计算其单位成本。或者不以产品为对象,而以采选矿石量为对象,求得单位成本,则更有可比性。

68.4.5.4 制造成本

制造成本又称车间成本是项目总成本费用的重要组成部分。它是按生产车间归纳的成本,包括原材料费、辅助材料费、燃料费、动力费、生产人员工资福利费和制造费用。车间成本反映的成本信息比较多、比较具体,有原辅材料的总消耗量和单位消耗量,有总成本,又有单位成本。是设计项目必须编制的重要成本之一。

68.4.5.5 作业成本

作业成本是按生产作业归纳的成本信息,如露天采矿的穿孔、爆破、铲装、运输等;坑内采矿的回采、掘进、充填、坑内运输、提升、坑内破碎、通风、排水等作业;选矿的碎矿、筛分、浮选、过滤等作业;冶炼的配料、焙烧、熔炼、精炼、电解等作业。都可以编制其相应的作业成本。作业成本只含直接材料、直接燃料、直接动力和直接人工。通过编制作业成本可以分析比较设计的合理性。

68.4.5.6 加工成本

总成本费用或车间成本扣除原料费后的部分,即为加工成本。加工成本一般以单位加工成本表示较为有意义。

68.4.6 国外黄金生产成本

国外黄金成本的表示方法有如下三种:

（1）总生产成本：类似国内的总成本费用。

（2）付现成本：类似国内的经营成本。

（3）产金商的现金边际成本：金价减去付现成本。

根据2002年和2004年《黄金年鉴》资料显示，世界主要产金国家的加权平均付现成本及总生产成本及现金边际见表68-17和表68-18。

表68-17 黄金加权平均付现成本和总成本 （美元/盎司）

国家	年份					
	2001		2002		2003	
	付现成本	总成本	付现成本	总成本	付现成本	总成本
澳大利亚	175	226	187	251	223	291
加拿大	176	235	180	245	208	277
南非	196	214	179	196	291	312
美国	189	257	206	274	216	277
其他国家	153	219	161	230	182	249
总计	176	228	180	235	222	278

注：1. 资料来源，《黄金年鉴》2002～2004年。

2. 1盎司=28.35 g。

表68-18 产金商的现金边际（金价减付现成本） （美元/盎司）

项目	年份				
	1999	2000	2001	2002	2003
平均付现成本	196	186	176	180	222
平均金价	279	279	271	310	363
现金边际	83	93	95	130	141

注：资料来源，《黄金年鉴》2002～2004年。

另据资料记载，1999～2000年陆续有9座低成本矿山投产，新增产能240万盎司/年，平均付现成本只有128美元/盎司，按2001年平均金价271美元计算，现金边际达到143美元/盎司。

68.5 财务分析

68.5.1 概述

财务分析的基础是对项目财务效益与费用的估算。

财务分析的内容包括主要分析项目的盈利能力、偿债能力和财务生存能力。

财务分析的目的是判断项目的财务可接受性，明确项目对银行等财务主体及投资者的价值，为项目决策提供依据。

财务分析的步骤如图68-4所示。



图68-4 财务分析步骤

融资前分析应以动态分析为主,静态分析为辅。融资后分析应以融资前分析和初步的融资方案为基础,比选融资方案,帮助投资者做出融资决策。

68.5.2 财务分析内容

财务分析内容及相应的指标如图68-5所示。

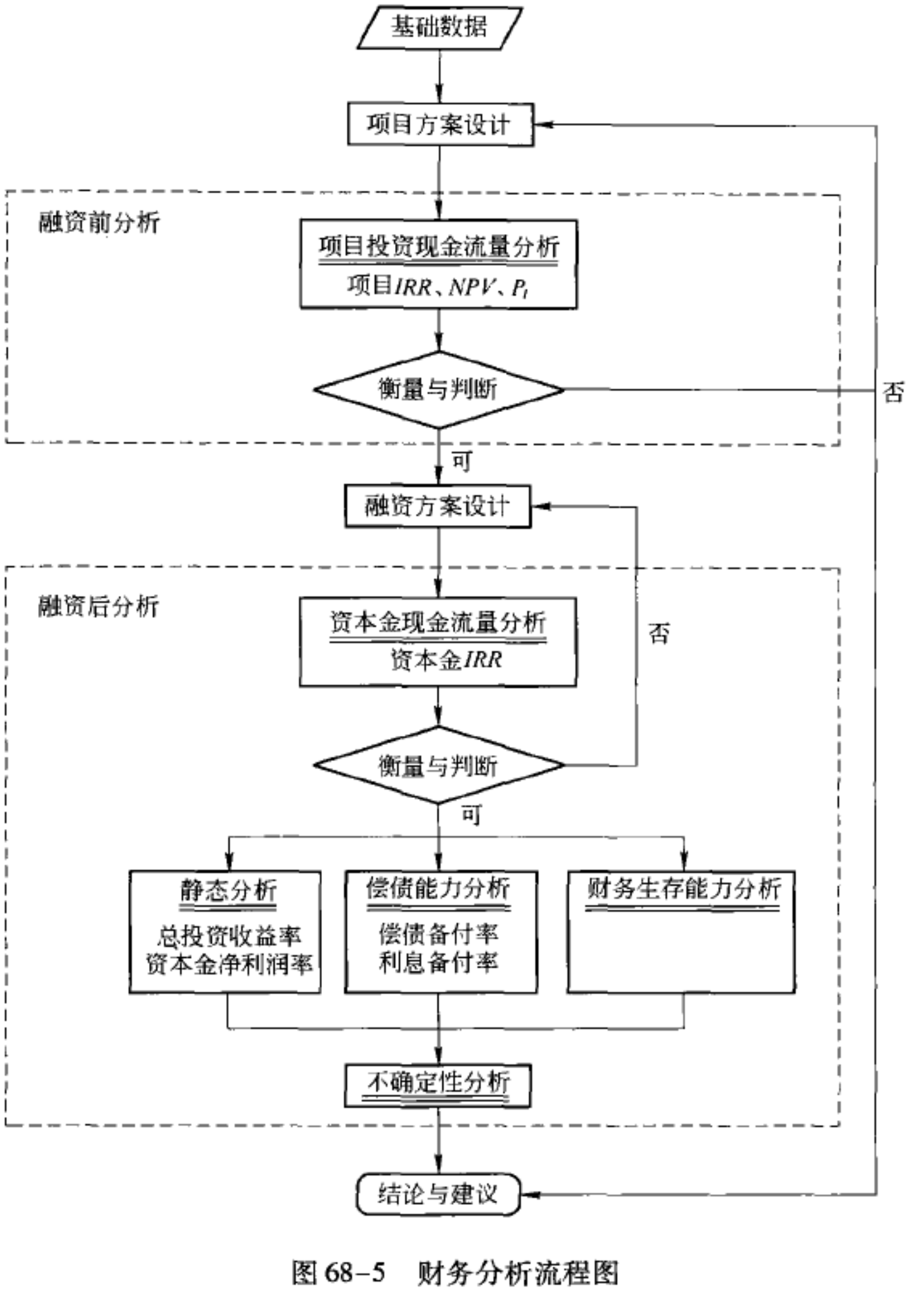


图68-5 财务分析流程图

68.5.3 财务评价指标数学模型

68.5.3.1 静态盈利能力分析(非折现现金流量分析)

A 指标1:总投资收益率(*ROI*)

总投资收益率表示总投资的盈利水平,系指项目达到设计能力后正常年份的年息税前利润或运营期内年平均息税前利润与项目总投资的比率;总投资收益率应按式68-5计算:

$$ROI = \frac{EBIT}{TI} \times 100\% \tag{68-5}$$

式中　*ROI*——总投资收益率，%；

EBIT——年息税前利润或运营期内年平均息税前利润，万元；

TI——项目总投资万元。

总投资收益率高于同行业的收益率参考值，表明用总投资收益率表示的盈利能力满足要求。

B　指标2：项目资本金净利润率（*ROE*）

项目资本金净利润率表示项目资本金的盈利水平，系指项目达到设计能力后正常年份的年净利润或运营期内年平均净利润与项目资本金的比率；项目资本金净利润率应按式68-6计算：

$$ROE = \frac{NP}{EC} \times 100\% \tag{68-6}$$

式中　*ROE*——项目资本金净利润率，%；

NP——年净利润或运营期内年平均净利润，万元；

EC——项目资本金万元。

项目资本金净利润率高于同行业的净利润率参考值，表明用项目资本金净利润率表示的盈利能力满足要求。

C　指标3：投资利润率

$$\text{投资利润率} = \frac{\text{年利润总额}}{\text{项目总投资}} \times 100\% \tag{68-7}$$

D　指标4：投资利税率

$$\text{投资利税率} = \frac{\text{年利税总额}}{\text{项目总投资}} \times 100\% \tag{68-8}$$

年利税总额＝年销售收入－年总成本费用（价格中都含增值税），或＝年销售收入－年总成本费用＋应纳增值税（价格中不含增值税）。

E　指标5：资本金利润率

$$\text{资本金利润率} = \frac{\text{年利润总额}}{\text{资本金}} \times 100\% \tag{68-9}$$

F　指标6：销售利润率

$$\text{销售利润率} = \frac{\text{年利润总额}}{\text{产品年销售收入}} \times 100\% \tag{68-10}$$

G　指标7：项目投资回收期（P_t）

项目投资回收期系指以项目的净收益回收项目投资所需要的时间，它是考察项目在财务上投资回收能力的主要静态指标，一般以年为单位。项目投资回收期宜从项目建设开始年计算起，若从项目投产开始年计算，应予以特别注明。项目投资回收期可采用式68-11计算：

$$\sum_{t=1}^{P_t} (CI - CO)_t = 0 \tag{68-11}$$

式中　P_t——项目投资回收期，a；

CI——第 t 年的收益，万元；

CO——第 t 年的支出，万元。

项目投资回收期可借助项目投资现金流量表计算。项目投资现金流量表中累计净现金流量由负值变为零的时点，即为项目的投资回收期。投资回收期应按下式计算：

$$\text{投资回收期}(P_t) = [\text{累计现金流量首次为正值或零的年数}] - 1 + \left[\frac{\text{上年累计净现金流量绝对值}}{\text{当年净现金流量}}\right]$$

在财务评价中，求出的投资回收期(P_t)可与投资者设定的基准投资回收期(P_c)比较，当 $P_t \leqslant P_c$ 时，认为可以接受。

投资回收期一般概念是指回收初始投资的时间，但用现金流量表计算的投资回收期有可能涉及生产期的二次投资。

68.5.3.2 动态盈利能力分析(折现现金流量分析)

A 指标8：财务内部收益率(*FIRR*)

财务内部收益率系指能使项目计算期内净现金流量现值累计等于零时的折现率，即财务内部收益率作为折现率使式68-12成立：

$$\sum_{t=1}^{n} (CI - CO)_t (1 + FIRR)^{-1} = 0 \tag{68-12}$$

式中 $FIRR$——财务内部收益率，%；

CI——现金流入量，万元；

CO——现金流出量，万元；

$(CI - CO)_t$——第 t 期的净现金流量，万元；

n——项目计算期，a。

财务内部收益率反映了项目所占用资金的盈利率。项目投资财务内部收益率、项目资本金财务内部收益率和投资各方财务内部收益率都依据上式计算，但所用的现金流入和现金流出不同。

当财务内部收益率大于或等于所设定的判别基准 i_c(通常称为基准收益率)时，项目方案在财务上可以接受。项目投资财务内部收益率、项目资本金财务内部收益率和投资各方财务内部收益率可有不同的判别基准。

B 指标9：财务净现值(*FNPV*)

财务净现值系指按设定的折现率(一般采用基准收益率)计算的项目计算期内净现金流量的现值之和，可按式68-13计算：

$$FNPV = \sum_{t=1}^{n} (CI - CO)_t (1 + i_c)^{-t} \tag{68-13}$$

式中 $FNPV$——财务净现值，万元；

i_c——设定的折现率或基准收益率，%。

一般情况下，财务盈利能力分析只计算项目投资财务净现值，可根据需要选择计算所得税前或所得税后净现值。

按照设定的折现率计算的财务净现值大于或等于零时，项目方案在财务上可考虑接受。

C 指标10：财务净现值率(*FNPVR*)

财务净现值率是一个相对指标。财务净现值率等于项目财务净现值与全部投资现值之

比。其表达式为：

$$FNPVR = \frac{FNPV}{I_P} \tag{68-14}$$

式中 $FNPVR$——财务净现值率，%；

I_P——全部投资现值的绝对值（投资中应包括固定资产投资和流动资金），万元。

财务净现值率可以作为用净现值衡量项目或方案的补充指标，表示单位投资所获得的净现值，只有大于零时方案才有意义。

68.5.3.3 偿债能力分析

A 指标11：利息备付率（*ICR*）

利息备付率系指在借款偿还期内的利息税前利润与应付利息的比值，它从付息资金来源的充裕性角度反映项目偿付债务利息的保障程度，应按式68-15计算：

$$ICR = \frac{EBIT}{PI} \tag{68-15}$$

式中 ICR——利息备付率，%；

$EBIT$——借款偿还期内的利息税前利润，万元；

PI——应付利息，万元。

利息备付率应分年计算，其值越高，表明利息偿付的保障程度越高。利息备付率应当大于1，并结合债权人的要求确定。

B 指标12：偿债备付率（*DSCR*）

偿债备付率系指在借款偿还期内，用于计算还本付息的资金（$EBITDA - T_{AX}$）与应还本付息金额（FD）的比值，它表示可用于还本付息的资金偿还借款本息的保障程度，应按式68-16计算：

$$DSCR = \frac{EBITDA - T_{AX}}{FD} \tag{68-16}$$

式中 $DSCR$——偿债备付率；

$EBITDA$——利息税前利润加折旧和摊销，万元；

T_{AX}——企业所得税，万元；

FD——应还本付息金额，万元。

如果项目在运营期内有维持运营的投资，可用于还本付息的资金应扣除维持运营的投资。

偿债备付率应分年计算，其值越高，表明可用于还本付息的资金保障程度越高，偿债备付率应当大于1，并结合债权人的要求确定。

C 指标13：资产负债率（*LOAR*）

资产负债率系指各期末负债总额同资产总额的比率，应按式68-17计算：

$$LOAR = \frac{TL}{TA} \times 100\% \tag{68-17}$$

式中 $LOAR$——资产负债率，%；

TL——各期末负债总额，万元；

TA——资产总额,万元。

资产负债率是反映项目各年所面临的财务风险程度及偿债能力的指标。对该指标的分析,应结合国家宏观经济状况、行业发展趋势、企业所处竞争环境等具体条件判定。

D 指标14:流动比率

流动比率是反映项目各年偿付流动负债能力的指标。

$$流动比率=\frac{流动资产总额}{流动负债总额}\times 100\% \tag{68-18}$$

联合国工业组织出版的《工业可行性研究编制手册》一书认为满意的流动比率范围为2.0~1.2。

E 指标15:速动比率

速动比率是反映项目快速偿付流动负债能力的指标。

$$速动比率=\frac{流动资产总额-存货-预付款}{流动负债总额}\times 100\% \tag{68-19}$$

速动比率较满意的数值范围为1.2~1.0。

68.5.3.4 财务生存能力分析

财务生存能力分析,应在财务分析辅助表和利润与利润分配表的基础上编制财务计划现金流量表,通过考察项目计算期内的投资、融资和经营活动所产生的各项现金流入和流出,计算净现金流量和累计盈余资金,分析项目是否有足够的净现金流量维持正常运营,以实现财务可持续性。若各年累计盈余资金出现负值,应进行短期借款,同时分析该短期借款的年份长短和数额大小,进一步判断项目的财务生存能力。

68.5.4 主要评价报表表式

主要财务分析报表,表式列举如表68-19至表68-29所示。

表68-19 投资估算表

序号	工程或费用名称	建筑工程费	设备购置费	安装工程费	其他费用	合计	其中:外币	比例/%
1	工程费用							
1.1	地质							
1.2	采矿场							
1.3	选矿厂							
1.4	辅助生产工程							
1.5	公用系统工程							
2	其他费用							
3	预备费							
3.1	基本预备费							
3.2	涨价预备费							
4	建设投资合计							
	比例/%							

表 68-20 流动资金估算表

序号	项目	最低周转天数	周转次数	建设期			生产期		
				1	2	3	4	…	n
1	流动资产								
1.1	应收账款								
1.2	存货								
1.2.1	原辅材料								
1.2.2	燃料								
1.2.3	在产品								
1.2.4	产成品								
1.2.5	备品备件								
1.3	现金								
1.4	预付账款								
2	流动负债								
2.1	应付账款								
2.2	预收账款								
3	流动资金(1-2)								
4	流动资金本年增加额								

表 68-21 资金使用和筹措计划表

序号	项目	合计	建设期			投产期		
			1	2	3	4	…	n
1	总投资							
1.1	建设投资							
1.2	建设期利息							
1.3	流动资金							
2	资金筹措							
2.1	自有资金							
2.2	借款							
2.2.1	长期借款							
2.2.2	流动资金借款							
2.2.3	其他短期借款							
2.3	其他							

表68-22 总成本费用计算表(制造成本法) (万元)

序号	项目	建设期			生产期			
		1	2	3	4	5	…	n
	生产负荷/%							
1	制造成本							
1.1	原材料							
1.2	辅助材料							
1.3	燃料							
1.4	动力							
1.5	直接工资							
1.6	工资福利费							
1.7	制造费用							
	其中:折旧费							
	维简费							
2	管理费用							
	其中:摊销费							
3	财务费用							
	其中:长期贷款利息							
	流动资金利息							
4	销售费用							
5	总成本							
	其中:固定成本费用							
	可变成本费用							
6	经营成本费用							

表68-23 总成本费用计算表(费用要素法) (万元)

序号	项目	建设期			生产期			
		1	2	3	4	5	…	n
	生产负荷/%							
1	外购原材料							
2	外购辅助材料							
3	外购燃料							
4	外购动力							
5	外购备品备件							
6	工资及福利费							
7	折旧费							
8	维简费							
9	摊销费							
10	外委修理费							
11	利息支出							
12	其他费用							
13	总成本费用							
13.1	固定成本费用							
13.2	可变成本费用							
14	经营成本费用							

表 68-24 损益表 （万元）

序号	项目	合计	建设期			投产期		
			1	2	3	4	…	n
	生产负荷/%							
1	产品销售收入							
2	销售税金及附加							
3	总成本费用							
4	利润总额							
5	弥补上年度亏损							
6	应纳税所得额							
7	所得税							
8	税后利润							
9	盈余公积金							
10	公益金							
11	应付利润							
12	未分配利润							
13	累计未分配利润							

表 68-25 借款偿还计算表 （万元）

序号	项目	合计	建设期			投产期		
			1	2	3	4	…	n
1	借款及还本付息							
1.1	年初借款本息累计 其中:本金							
	利息							
1.2	本年借款							
1.3	本年应计利息							
1.4	本年还本							
1.5	本年还息							
2	偿还借款本金的资金来源							
2.1	未分配利润							
2.2	折旧							
2.3	摊销							
2.4	维简费							
2.5	其他资金							
2.6	减:更新改造资金							
	偿还资金合计							
3	贷款偿还期/a							

表68-26 资金来源和运用表 （万元）

序号	项目	合计	建设期			投产期		
			1	2	3	4	…	n
	生产负荷							
1	资金来源							
1.1	利润总额							
1.2	折旧费							
1.3	维简费							
1.4	摊销费							
1.5	长期借款							
1.6	流动资金借款							
1.7	自有资金							
1.8	其他短期借款							
1.9	其他							
1.10	回收固定资产余值							
1.11	回收流动资金							
2	资金运用							
2.1	建设投资							
2.2	建设期利息							
2.3	更新改造资金							
2.4	流动资金							
2.5	所得税							
2.6	公益金							
2.7	应付利润							
2.8	长期借款本金偿还							
2.9	流动资金借款本金偿还							
2.10	其他短期借款本金偿还							
3	盈余资金							
4	累计盈余资金							

表68-27 融资前现金流量表 （万元）

序号	项目	合计	建设期			投产期		
			1	2	3	4	…	n
	生产负荷							
1	现金流入							
1.1	产品销售收入							
1.2	回收固定资产余值							
1.3	回收流动资金							

续表 68-27

序号	项目	合计	建设期			投产期		
			1	2	3	4	…	n
2	现金流出							
2.1	固定资产投资							
2.2	流动资金							
2.3	经营成本							
2.4	销售税金及附加							
2.5	所得税							
2.6	公益金							
3	净现金流量							
4	净现金流量累计							
	投资内部收益率(所得税前)/% 投资内部收益率(所得税后)/% 项目投资净现值(所得税前)(i=8%) 项目投资净现值(所得税后)(i=8%) 投资回收期(所得税前)/a 投资回收期(所得税后)/a							

表 68-28 自有资金现金流量表 (万元)

序号	项目	合计	建设期			投产期		
			1	2	3	4	…	n
	生产负荷							
1	现金流入							
1.1	销售收入							
1.2	补贴收入							
1.3	回收固定资产余值							
1.4	回收流动资金							
2	现金流出							
2.1	自有资金							
2.2	固定资产更新资金							
2.3	经营成本							
2.4	销售税金及附加							
2.5	所得税							
2.6	贷款本金偿还							
2.7	贷款利息偿还							

续表68-28

序号	项目	合计	建设期			投产期		
			1	2	3	4	…	n
2.8	公益金							
3	净现金流量							
4	净现金流量累计							
	投资回收期/a 内部收益率/% 净现值($i=x\%$)							

表68-29 资产负债表 （万元）

序号	项目	建设期			投产期		
		1	2	3	4	…	n
1	资产						
1.1	流动资产总额						
1.1.1	货币资金						
1.1.2	应收账款						
1.1.3	预付账款						
1.1.4	存货						
1.1.5	其他						
1.2	在建工程						
1.3	固定资产净值						
1.4	无形及其他资产净值						
2	负债及所有者权益(2.4+2.5)						
2.1	流动负债总额						
2.1.1	短期借款						
2.1.2	应付账款						
2.1.3	预收账款						
2.1.4	其他						
2.2	建设投资借款						
2.3	流动资金借款						
2.4	负债小计(2.1+2.2+2.3)						
2.5	所有者权益						
2.5.1	资本金						
2.5.2	资本公积金						
2.5.3	累计盈余公积金						
2.5.4	累计未分配利润						
	计算指标:资产负债率/%						
	流动比率/%						
	速动比率/%						

68.6 贵金属产品计价

68.6.1 贵金属市场和主要报价刊物

贵金属的交易市场有:上海黄金交易所、伦敦金银市场协会。贵金属交易所有伦敦金属交易所(LME)、上海期货交易所(SHFE)。

贵金属方面的世界主要刊物有:英国《金属导报》、中国《中国金属通报》、《黄金年鉴》。下面介绍最近见到的国内外关于黄金白银产品的计价方法。

68.6.2 成品金、成品银的计价

贵金属产品的价格是由其市场决定的。成品金、银是由有资格的精炼厂生产的。有资格的精炼厂必须具有一定的规模,有足够大的处理量和固定资产。确认其有独立的冶炼和化验能力,达到标准才合格,才能获得伦敦金银市场协会认可。一旦获得认可,该精炼厂的图标或商标就成为世界所有的重要的黄金销售商所接受,其产品质量有信用保证,便于销售。

委托精炼的精炼费用,是指将含金银的合金锭熔炼为标准金锭或银锭,所发生的费用。一般包括融化、化验、精炼和获得伦敦金银市场协会认可的有关费用。1992 年澳大利亚精炼厂生产的含金银的合金锭,其基本精炼费为 0.7 ~ 1 澳元。

对合金锭的质量要求为:合金锭含金或含银不低于 70%;含有铂族元素达到商业要求时,冶炼厂付款;含有有害元素铁、铅、碲、镍等,有的冶炼厂无处理能力时拒收或罚款。视冶炼厂的冶炼工艺而定。委托加工的返还率,金为粗合金锭含金量的 99.8%,含银量的 95%。通常合金锭的金、银品位越高,返还率也越高。

金属计价和结算日期:贵金属的交易是以美元计价的。交易价格通常按精炼产出当日价格,而结算是在两个工作日后。

68.6.3 金精矿、银精矿计价

原冶金工业部、国家计委、中国有色金属工业总公司曾制定黄金、白银中间产品计价方法,考虑了精矿品位、冶炼回收率和冶炼费用等因素,科学好用。详见 68.6.8 节,黄金白银中间产品计价系数表。

对于含有有害杂质的金精矿、银精矿和其他贵金属矿的计价方法,往往与冶炼厂的处理技术有关,是个互相商定的市场行为,交易量多了,就形成了约定俗成的规则,本篇的案例中涉及到一些。

68.6.4 铜精矿含贵金属的计价

铜精矿的市场用户为铜冶炼厂或联合冶炼厂。铜精矿含金 1 g/t 以上部分计价(谈判的扣减范围是 1 ~ 1.5 g/t),金的精炼费为每盎司计价金 2.5 ~ 3.5 美元;铜精矿含银量的 90% 计价,最低减扣不低于 30 g/t。银的精炼费为每盎司计价银 25 ~ 35 美分。

举例:铜精矿含金 5 g/t,含银 80 g/t。市场金价 400 美元/盎司,银价 5 美元/盎司

每吨铜精矿含金价值:400×(5-1)÷31.1035=51.44美元。

每吨铜精矿含银价值:5×(80-30)÷31.1035=8.04美元。

每吨铜精矿含金银价值合计:51.44+8.04=59.48美元。

每吨铜精矿扣除金的精炼费为:3.0美元×(5-1)÷31.1035=0.386美元;每吨铜精矿扣除银的精炼费为:0.3美元×(80-30)÷31.1035=0.48美元;每吨铜精矿扣除精炼费合计:3.86+0.48=0.8683美元

购买每吨铜精矿的贵金属价款=59.48-0.868=58.61美元

68.6.5 铅精矿含贵金属的计价

铅精矿的主要市场用户为铅冶炼厂或联合冶炼厂。铅精矿含金的计价金属量为含金量的95%,最少扣减品位为1.5 g/t。精炼费为每盎司计价金3~6美元;铅精矿含银的计价金属量为含量的95%,最少扣减品位为50 g/t。精炼费为每盎司计价银25~35美分。

举例:铅精矿含金3 g/t,含银900 g/t。市场金价400美元/盎司,银价5美元/盎司

每吨铅精矿含金价值:400×(3-1.5)÷31.1035=19.30美元

每吨铅精矿含银价值:5×(900-50)÷31.1035=136.64美元

每吨铅精矿含金银价值合计:19.3+136.64=155.94美元(干基)

每吨铅精矿扣除金银精炼加工费:计价金加工费=(3-1.5)÷31.1035×4美元/盎司=0.193美元;每吨铅精矿计价银加工费=(900-50)÷31.1035×0.3美元/盎司=8.2美元

每吨铅精矿金银精炼加工费合计:0.193+8.2=8.4美元

每吨铅精矿销售铅精矿金银收入:155.94-8.4=147.54美元

68.6.6 铜、铅阳极泥含贵金属的计价

举例:阳极泥协议条款见表68-30,某企业铜阳极泥计价见表68-31。

表68-30 阳极泥协议条款(日本住友金属矿业株式会社)

内容		数值及说明
期限		1年
发运		湿量30 t/月
包装		铁桶,6桶/木托
质量	代表性成分	
	金	0.2%~2.0%
	银	5.0%~12.0%
	铂	5.0%~12.0%
	硒	3.5%~9.0%
	碲	0.3%~0.9%
	铋	5.0%~12.0%
	铅	10~60 g/湿吨
	砷	2.5%~4.0%
	铜	15%~25%
	最大水分	25%

续表 68-30

内 容		数值及说明
要 求		均匀同质,无外杂
交 货		日本,CIF CY KOBE
价 格		价值减费用
	计价金	98.50%
	计价银	98.00%
	金银价	金属周刊伦敦
处理费	阳极泥	580 美元/干吨
精炼费	计价金	4 美元/盎司
	计价银	0.3 美元/盎司
作价期		装船月,加权平均
付 款		卸货港第 14 天,预付总价的 85%

表 68-31 某企业铜阳极泥计价表

序 号	项 目	品位/%	计价单位	基础价含税/元	计价系数/%	不含税单价/元
1	铜阳极泥浸出渣		t			
1.1	含银	7.65	kg	2058	50	879.5
1.2	含硒	0.50	kg	460	80	314.5
2	铜阳极泥		t			
2.1	含铜	12.86	t	31500	0.2	6300.0
2.2	含银	13.58	kg	2058	75	1319.2
2.3	含硒	4.89	kg	460	80	314.5

注:银的价格以 8 美元/盎司折算,1 美元以折合 8 元人民币计算。硒价为 460 元/kg。

68.6.7 阳极泥买卖商业条款参考资料

68.6.7.1 日本购买《阳极泥协议》资料

阳极泥视作外购原料。价格参照日本购买“阳极泥协议”的有关条款:计价金属,金按阳极泥含金量的98.5%计价,银按阳极泥含银量的98.0%计价;处理费为每干吨阳极泥580美元;精炼费,金为每盎司4美元,银为每盎司0.3美元。以上条件为日本到岸。根据以上条件,国际市场金价达到280美元/盎司、银价4.5美元/盎司时,再考虑一定的销售费用,销售每吨阳极泥净收入为34.4万元。以此作为阳极泥的原料价。

68.6.7.2 铜阳极泥的商业条款

铜阳极泥是铜电解精炼的副产品,它是由铜阳极溶解沉积在电解槽底部的沉积物和粘附在残余阳极上的沉淀物组成的。阳极上的贵金属和其他不溶组分在阳极泥中富集,使阳极泥具有很高的经济价值。由于基本原料的不同,阳极泥中的金、银、铂族金属含量有所变

化，这些金属或源于矿体，或源于废杂铜、再生铜。

由于贵金属、铂族金属在阳极泥中的种类和含量的不同，使阳极泥成为非常复杂的产品。又由于这些元素的价值高，使其又具有非常大的吸引力。

阳极泥中除有价元素外，一般在电解槽底还有其他金属与难处理组分，如二氧化硅、重晶石、硒、碲、铁、锑、铅、锌、铋和砷等。它们的存在和多少决定于基本原料。

关于阳极泥这个相对封闭市场的商业条款参考如下：

（1）主要的供应者和消费者。估计 2003 年全球的阳极泥产量 49000 湿吨分布比例见表 68-32。

表 68-32 全球阳极泥分布比例

国家或地区	份额/%
拉丁美洲	7
北美洲	16
欧 洲	38
大洋洲	3
中 国	13
其他亚洲国家	22
非 洲	1

处理阳极泥的利润与产阳极泥的厂家关系不大，商业条款中重要的一条就是规定处理阳极泥的最后地点。

阳极泥的现货销售很少见，大部分是供货者和收货者的长期协议。商业条款是长期销售合同的结果。

（2）阳极泥的类型。原生铜精炼厂和再生铜精炼厂产生的阳极泥差别很大。阳极泥的产率，如果以干净的铜精矿为原料，每吨阳极铜能产生 1 ~ 5 kg 阳极泥，而以废杂铜为原料的精炼厂阳极泥的产率为每吨阳极铜能产生 10 ~ 20 kg 阳极泥。

（3）阳极泥的商业条款内容（资料来源：《中国铜业》2003 年第 12 期，铜阳极泥：商业条款的评价）。关于阳极泥的商业条款，由于其成分太复杂，很难实现标准化，一般应包括：1）应付款的金属，如贵金属、铂族金属、基本金属；2）处理费，如加工费、精炼费；3）罚款；4）价格周期和付款条款。

68.6.8 20 世纪 90 年代国家制定的黄金白银中间产品价格计算办法

根据“[1993]冶经字第 630 号文”《关于调整黄金中间产品价格并实行按计价系数定价的通知》以及“计价格[1994]1541 号文”《关于调整白银收售价格和生产白银的中间产品价格的通知》，分别调整了黄金的收购价格和白银的收售价格，并将定价方式由之前的固定定价方式改为浮动定价方式。同时，为保证矿山和冶炼厂生产的正常进行，相应调整黄金、白银中间产品的价格，并将黄金、白银中间产品的定价方式也由固定定价方式改为浮动定价方式，即由企业按计价系数定价的办法。

根据以上两个文件的内容，黄金白银中间产品计价系数整理见表 68-33。

表 68-33 黄金白银中间产品计价系数表 计量单位:每千克纯金属

产品名称	含金品位 /g·t^{-1}	计价系数/%		产品名称	含银品位 /g·t^{-1}	计价系数 /%
—			销售给冶炼厂金块矿 (SiO_2 >70%)	—	≥20	72.0
金精矿	<5	60.1	64.7	铜精矿	≥50	73.0
金块矿	≥5	64.1	69.5	铅精矿	≥100	74.0
	≥8	67.8	73.3	金精矿	≥200	75.0
	≥10	70.7	76.8	银精矿	≥300	76.0
	≥15	72.8	80.1	铋精矿	≥500	77.0
	≥20	75.5	81.7	铅锌矿	≥700	78.0
	≥30	77.5	83.2	银铜矿	≥1000	79.0
	≥40	79.2	84.3	银铅矿	≥1500	80.0
	≥50	80.6	85.0	各种块矿	≥2000	81.0
	≥60	81.9	86.3		≥3000	83.0
	≥70	83.2			≥5000	85.0
	≥80	84.5			≥7000	87.0
	≥90	85.2			≥10000	88.0
	≥100	86.0			≥15000	89.0
	≥120	86.7			≥20000	90.0
	≥140	87.2		二		
	≥160	87.8		锌精矿	≥100	15.0
	≥180	88.3			≥150	19.0
	≥200	88.9			≥200	23.0
	≥250	89.4			≥250	26.5
	≥300	90.0			≥300	30.0
二					≥350	33.5
铜精矿	≥1	80.0			≥400	37.0
铅精矿	≥2	81.0			≥450	40.5
锌精矿	≥3	82.0			≥500	44.0
银精矿	≥5	83.0			≥600	47.5
锑精矿	≥7	84.0			≥700	51.0
	≥10	85.0			≥800	54.0
	≥15	86.0			≥1000	58.0
	≥20	87.0			≥1100	61.0
	≥30	88.0			≥11200	64.0
	≥40	89.0			≥1300	67.0
	≥50	90.0			≥1500	70.0
三						

续表 68-33

产品名称	含金品位 /g·t^{-1}	计价系数/%		产品名称	含银品位 /g·t^{-1}	计价系数 /%
粗铜	≥1	89.0		三		
粗铅	≥10	90.0		粗铜	≥20	82.0
	≥20	90.5		粗铅	≥100	84.0
	≥30	91.0			≥200	86.0
	≥40	91.5			≥500	87.0
	≥50	92.0			≥1000	88.0
	≥60	92.5			≥1500	89.0
	≥80	93.0			≥2000	90.0
	≥100	93.5			≥3000	91.0
四					≥5000	92.0
铜阳极泥	≥300	93.0		四		
铅阳极泥	≥1000	93.5		铜阳极泥	≥2%	90.0
	≥2000	94.0		铅阳极泥	≥3%	91.0
	≥3000	94.5			≥5%	92.0
	≥4000	95.0			≥7%	93.0
	≥5000	95.5			≥10%	94.0
	≥7000	96.0			≥15%	95.0
成品金	含金 <99.9%	100.0		成品银	含银≥99.9%	100.0

68.7 黄金矿山“三率”指标

黄金矿山“三率”指标参见表 68-34 至表 68-41。

表 68-34 1999 年岩金矿山“三率”指标

类型		采矿回采率/%	矿石贫化率/%	选矿回收率/%	采选综合回收率/%
岩金	大型矿	83.55	13.19	89.99	75.19
	中型矿	79.36	14.51	86.03	68.28
	小型矿	74.36	16.25	85.43	63.52
	全国合计	76.91	15.38	86.19	66.29
砂金	大型矿	83.78	17.39	79.69	74.83
	中小型	86.98	13.23	75.39	66.77
	全国合计	85.83	14.73	76.94	69.67

注：资料来源，国土资源部矿化管理司．中国矿产资源主要矿种开发利用水平与政策建议．北京：冶金工业出版社，2002。

表 68-35 1999 年岩金矿山地下开采技术指标

项目		选矿回收率/%	采选综合回收率/%	采选冶综合回收率/%
全国矿山	大型矿山	89.99	75.19	71.43
	中型矿山	86.03	68.28	64.86
	小型矿山	85.43	63.52	60.35
	全国合计	86.19	66.29	62.97
1995 年	全国合计	86.93	69.86	66.37

注:内部资料。

表 68-36 黄金指标体系

序号	项目名称			指标方案				
1	采矿	矿石储量/t		10000	10000	10000	10000	10000
		地质品位/g·t^{-1}		2	3	4	5	6
		矿石贫化率/%		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		出矿品位/g·t^{-1}		1.8	2.7	3.6	4.5	5.4
		金属量/g		18000	27000	36000	45000	54000
2	选矿	选矿回收率/%		84	84	84	84	84
		精矿含金/g		15120	22680	30240	37800	45360
		精矿品位/g·t^{-1}		50	50	50	50	50
		精矿产量/t		302	454	605	756	907
3	冶炼	冶炼回收率/%		95	95	95	95	95
		冶炼产电金/g		14364	21546	28728	35910	43092
4	投资	采选	每吨矿/元	240	240	240	240	240
			每克 Au/元	167	111	84	67	56
		冶炼	每克 Au/元	36	36	36	36	36
			每吨矿/元	51.7	77.6	103.4	129.3	155.1
		采选冶合计	每克 Au/元	203	147	120	103	92
			每吨矿/元	292	318	343	369	395
5	成本	采选	每吨矿/元	150	150	150	150	150
			每克 Au/元	104	70	52	42	35
		冶炼	每克 Au/元	15	15	15	15	15
			每吨矿/元	21.5	32.3	43.1	53.9	64.6
		采选冶合计	每克 Au/元	119	85	67	57	50
			每吨矿/元	172	182	193	204	215
6	费用现值	现值系数		0.149	0.149	0.149	0.149	0.149
		费用现值/元·g^{-1}		150	107	85	72	63
7	效益	金 价/元·g^{-1}		102	102	102	102	102
		毛利/元·g^{-1}		-48	-5	17	30	39
		投资毛利率/%		-23.48	-3.11	14.20	29.08	42.02

注:1. 现值系数的折现率为 8%,将投资按 10 年等额收回;
2. 内部资料。

表68-37 白银指标体系

序号	项目名称			指标方案				
1	采矿	矿石储量/t		10000	10000	10000	10000	10000
		地质品位/g·t^{-1}		150	200	250	300	350
		采矿贫化率/%		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		出矿品位/g·t^{-1}		135	180	225	270	315
		金属量/kg		1350	1800	2250	2700	3150
2	选矿	选矿回收率/%		80	80	80	80	80
		精矿含银/kg		1080	1440	1800	2160	2520
		精矿品位/%		2	2	2	2	2
		精矿产量/t		540	720	900	1080	1260
3	冶炼	冶炼回收率/%		95	95	95	95	95
		冶炼产电银/t		1026	1368	1710	2052	2394
4	投资	采选	每吨矿/元	450	450	450	450	450
			每公斤 Ag/元	4386	3289	2632	2193	1880
		冶炼	每公斤 Ag/元	36	36	36	36	36
			每吨矿/元	3.7	4.9	6.2	7.4	8.6
		采选冶合计	每公斤 Ag/元	4422	3325	2668	2229	1916
			每吨矿/元	454	455	456	457	459
5	成本	采选	每吨矿/元	100	100	100	100	100
			每公斤 Ag/元	975	731	585	487	418
		冶炼	每公斤 Ag/元	20	20	20	20	20
			每吨矿/元	2.1	2.7	3.4	4.1	4.8
		采选冶合计	每公斤 Ag/元		751	605	507	438
			每吨矿/元	102	103	103	104	105
6	费用现值	现值系数		0.149	0.149	0.149	0.149	0.149
		费用现值/元·g^{-1}		1654	1246	1002	839	723
7	效益	银 价	每公斤 Ag/元	1250	1250	1250	1250	1250
		毛利	每公斤 Ag/元	-404	4	248	411	527
		投资毛利率/%		-9.13	0.11	9.29	18.42	27.50

注:1. 现值系数的折现率为8%,将投资按10年等额收回;
2. 内部资料。

表68-38 1996~2004年澳大利亚黄金生产成本 (美元/盎司)

项 目	年 份									综 合
	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	
平均现金成本	293	283	225	218	188	176	194	227	273	230
加权平均现金成本	281	263	211	205	191	171	187	220	251	220
黄金平均价格	388	331	294	279	281	269	289	334	389	317

续表 68-38

项 目	年 份									综 合
	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	
价格－成本	107	68	83	74	90	98	102	114	138	97
成本利润率/%	38.08	25.86	39.34	36.10	47.12	57.31	54:55	51.82	54.98	44.14

注:资料来自《中国金属通报》,2005 年 38 期。

表 68-39 2003—2004 年美国和加拿大黄金产量及生产成本

国 家	年 份	矿山数	产量/盎司	价格/(美元·盎司$^{-1}$)	加权成本/(美元·盎司$^{-1}$)
美 国	2003	17	8290529	364	215
	2004	18	7414953	410	248
	小计	35	15705482	386	231
加拿大	2003	22	4140187	364	202
	2004	20	3659532	410	201
	小计	42	7799719	386	202

注:资料来自《中国金属通报》,2005 年 35 期。

表 68-40 1997—2006 年世界铂的供应量 (千盎司)

国家或地区	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
南 非	3700	3680	3900	3800	4100	4450	4630	5010	5115	5290
俄罗斯	900	1300	540	1100	1300	980	1050	845	890	880
北 美	240	285	270	285	360	390	295	385	365	345
其他地区	120	135	160	105	100	150	225	250	270	270
总供应量	4960	5400	4870	5290	5860	5970	6200	6490	6640	6785

注:资料:Johnson Matthey。

表 68-41 1997—2006 年世界铂的需求量 (千盎司)

项 目	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
汽车催化剂:总量	1830	1800	1610	1890	2520	2590	3270	3490	3795	4195
回收利用	－370	－405	－420	－470	－530	－565	－645	－690	－770	－855
化 工	235	280	320	295	290	325	320	325	325	360
电 子	305	300	370	455	385	315	260	300	360	425
玻 璃	265	220	200	255	290	235	210	290	360	390
投 资	240	315	180	－60	90	80	15	45	15	－40
首 饰	2160	2430	2880	2830	2590	2820	2510	2160	1965	1605
石 油	170	125	115	110	130	130	120	150	170	205
其 他	295	305	335	375	465	540	470	470	475	490
总需求量	5130	5370	5590	5680	6230	6470	6530	6540	6695	6775
库存变化	－170	30	－720	－390	－370	－500	－330	－50	－55	10
平均价格/美元	396	372	377	545	529	540	691	846	897	1143

注:资料:Johnson Matthey。

69

案例1　黄金市场(1)

69.1　黄金资源

69.1.1　世界黄金资源

金在自然界中大多数是以单质自然金的矿物形态产出,少数呈碲金矿、碲金银矿、针碲金银矿、叶碲金矿等形态产出。在有色金属铜镍矿床中,金矿物常能与硫化矿物、砷矿物、碲化矿物共生。

金的矿床类型可划分为岩金矿床、砂金矿床和伴生金矿床三大类(储量比例分别为70%、15%、15%),其中岩金矿床又可分为岩浆热液型、变质热液型、火山热液型、沉积变质型、热水溶滤型、变质砾岩型等,其中变质砾岩型占世界总储量的56.2%,变质热液型占12.4%。

金矿资源在世界各个国家的分布很不均衡,南非共和国占有世界总储量的45%,其他资源大国依次为俄罗斯、美国、澳大利亚、加拿大和中国。分布不均还表现在一个国家内,也是集中分布在若干地区。1993—2003年世界黄金储量情况见表69-1。

从表中可以看出,世界黄金储量由1993年的42000 t,到2003年增长为43000 t,平均年递增率为0.24%,世界的黄金储量处于正变状态。

表69-1　1993—2003年世界黄金储量表　(t)

国家或地区	年　份					
	1993		1997		2003	
	储量	储量基础	储量	储量基础	储量	储量基础
南　非	18000	29000	18500	38000	8000	36000
美　国	4800	5000	5600	6000	5600	6000
加拿大	1500	3300	1500	3500	1300	3500
澳大利亚	2500	2700	4000	4700	5000	6000
巴　西	800	1200	800	1200		
苏　联①	5400	5900				
俄罗斯			3000	3500	3000	3500
乌兹别克			2000	3000		
其他国家			9300	11800	20100	34000
世界总计	42000	57000	45000	72000	43000	89000

注:1. 资料来源,美国地质调查所;

2. 其他国家和世界总计的数据为不包括中国(1993年、1997年)和无数据国家。

① 1993年为俄罗斯和乌兹别克斯坦的黄金储量。

69.1.2 中国黄金资源

中国黄金资源丰富,仅次于南非、俄罗斯、美国、澳大利亚和加拿大,居第六位。大小共有7000多个金矿床(点),分布在全国609个县内,其中山东、河南、吉林、河北和辽宁5个省累计储量占全国岩金累计储量的60%以上,资源相对集中。

1949—1997年全国累计探明储量6787 t,至1997年年底尚保有地质储量4265 t,其中岩金2459 t,占57.7%;砂金664 t,占15.6%,伴生金1142 t,占26.7%。

中国黄金矿床的特点是:类型繁多,中小型为主,大型矿床较少。大中小矿床的比例为6.2:11.7:82.1。

69.2 黄金生产

69.2.1 概况

黄金的生产,以矿产金的金属量看,1994年世界总产量为2285 t,2003年为2593 t,1994—2003年10年的平均年增长率1.27%。1994—2003年世界和中国的矿产黄金产量见表69-2。中国黄金产量占世界黄金总产量的6.81%。

表69-2 1994—2003年世界和中国的黄金产量 (t)

产量	年份										累计
	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	
世界	2285	2293	2375	2492.6	2542	2574	2591	2620.8	2590	2593	24957
中国	123.3	147.9	158.5	162.8	165.2	162.8	172	192.8	201.9	213.1	1700.5
中国占世界百分比/%	5.40	6.45	6.67	6.53	6.50	6.33	6.65	7.36	7.80	8.22	6.81

注:资料来自《黄金年鉴》,2004。

中国经过数十年的基本建设,先后建成山东、河南、陕西、黑龙江、河北、辽宁、内蒙古、新疆、吉林和甘肃等十大生产基地,保有储量为全国储量的68.7%,产量为全国产量的72.53%。岩金采矿规模7.74万吨/d,选矿规模7.64万吨/d,砂金采选规模年5989万立方米,产金能力97.71 t。2003年全国黄金总产量达200.598 t,包括有色金属行业的产量30.661 t(资料来源不同)。

到1998年底,中国共拥有黄金企业262个,其中矿山企业233个,冶炼厂13个(含独立氰化厂),其他企业16个。年产黄金超吨的企业21个。

69.2.2 黄金生产成本

根据2002年和2004年《黄金年鉴》资料,世界主要产金国家的黄金加权平均付现成本和总生产成本见表69-3,产金商的现金边际见表69-4。

另据资料载,1999—2000年陆续有9座低成本矿山投产,新增产能240万盎司/年,平均付现成本只有128美元/盎司,按2001年平均金价271美元/盎司计,现金边际达到143美元/盎司。

表69-3 黄金加权平均付现成本和总成本 （美元/盎司）

国家	年份					
	2001		2002		2003	
	付现成本	总成本	付现成本	总成本	付现成本	总成本
澳大利亚	175	226	187	251	223	291
加拿大	176	235	180	245	208	277
南非	196	214	179	196	291	312
美国	189	257	206	274	216	277
其他国家	153	219	161	230	182	249
总计	176	228	180	235	222	278

注:资料来自《黄金年鉴》,2002~2004年。

表69-4 产金商的现金边际(金价减付现成本) （美元/盎司）

项目	年份				
	1999	2000	2001	2002	2003
平均付现成本	196	186	176	180	222
平均金价	279	279	271	310	363
现金边际	83	93	95	130	141

注:资料来自《黄金年鉴》,2000~2004年。

69.3 黄金消费

69.3.1 一般概念

金,化学符号为Au,熔点1064℃,沸点2860℃,纯金呈瑰丽的金黄色光泽,能够与任何比例的银、铜、汞形成合金。

金的加工性能极好,其延展性在金属中排第五位,在压延下加工性能排第一位。具有良好的导电导热性。金的密度大,在20℃时为19.32 g/cm^3。挥发性小,在1000~1300℃之间挥发量极微。

金的化学稳定性强,硝酸、硫酸、盐酸、硒酸、酒石酸、柠檬酸、醋酸、硫化氢、碱溶液、水和空气等都不能与之相互作用。但是,某些单酸、混酸、卤素气体、溶液及有机酸,如王水、氯水、溴水、溴化氢、酒精碘溶液、氰化物溶液、硫代尿素等可与金作用。金可以形成多种化合物,这些化合物又很容易被还原为单质金。

黄金由于其具有优良的物理化学性能,就决定了它在经济活动和工业生产中的地位和作用。最重要的用途可以分为3个方面。

一是黄金用于货币。黄金用于货币可以追溯到公元前8世纪。资本主义初期,黄金进入流通领域。随着资本主义的发展流通量逐渐增多,到19世纪,黄金在世界主要国家垄断了货币的作用,并规定了货币的名称和它所含的纯金量,逐渐形成金本位制。实行金本位制可以保证外汇汇率的稳定和世界市场的统一,对资本主义的发展起了积极作用。目前世界上所有国家都采用纸币,黄金的作用受到了一定的限制,但并未丧失其货币地位,其储藏功

能和作为世界货币的职能仍然发挥重要作用。许多国家竭力增加其官方的黄金储备以加强其国际金融实力。由于世界货币制度的动荡、世界性通货膨胀的剧烈变化,黄金在金融领域的世界货币职能和贮藏保值职能将依然发挥重要作用。

二是黄金用于装饰。大量黄金用于首饰、器皿和建筑的装饰。人类用黄金制作首饰的历史非常悠久,即使到现代社会,黄金饰品仍然扮演重要角色。据资料载,每年世界上50%以上的黄金用于珠宝和金饰业。

三是黄金用于工业。黄金在19世纪50年代后期开始应用于现代工业。由于其价格昂贵和在金融业的特殊地位,工业应用黄金受到一定的限制,用量仅占黄金总用量的15%左右,主要用于电子工业、航空航天业、化学工业和医疗事业。

近年世界黄金消费结构见图69-1。

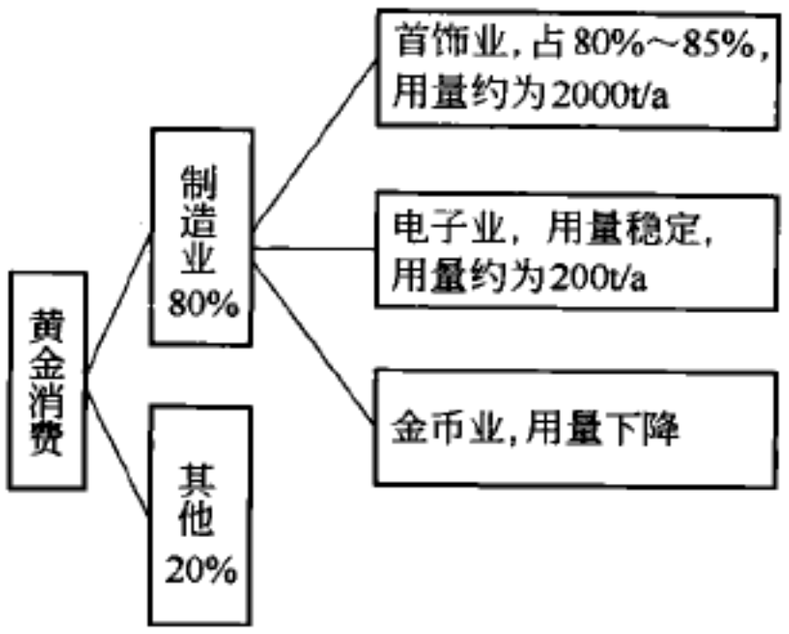


图69-1 世界黄金消费结构示意图

69.3.2 黄金的供应与需求

近年世界黄金的供应与需求见表69-5。

表69-5 1994—2003年世界黄金供应与需求 (t)

项 目	年 份									
	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
供 应	3344	3657	3541	4223	4102	4165	4022	3900	3972	4142
需 求	3344	3657	3541	4223	4102	4165	4022	3900	3972	4142
美元/盎司	384.15	384.05	387.87	331.29	294.09	278.57	279.11	271.04	309.68	363.32

注:资料来自《黄金年鉴》,2002—2004年。

69.3.3 中国黄金消费

中国黄金主要用于储备、工业和首饰等方面,1993—1999年消费量见表69-6。1990—1998年黄金消费结构见表69-7。1991—2000年矿产金和黄金总需求见表69-8和表69-9。

表69-6 1993—1999年中国黄金消费量

消费及价格	年 份						
	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
中国大陆/t	223	224.3	223.9	210.7	213.8	191.6	149.0
中国台湾/t	160.6	162	160.2	123.3	142.1	91.2	86.4
中国香港/t	36.4	47.5	43.2	40.4	51	31.8	21.6
金价/美元·盎司$^{-1}$	359.2	384.1	384.1	387.9	331.3	294.1	278.57

注:资料来自世界黄金协会。

表 69-7 1990—1998 年中国黄金消费结构

项 目	年 份								
	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
首饰/t	35.4	134.7	203.0	179.0	208.0	204.0	189.0	224.0	173.0
电子/t	4.0	5.0	5.0	5.0	6.0	6.1	6.9	8.6	8.7
政府金币/t	4.1	3.7	3.4	5.4	3.1	2.7	2.8	4.9	3.0
其他制造业/t	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	4.0	4.2	4.4	4.5
合计/t	45.5	145.4	213.4	191.4	220.4	216.8	202.9	241.9	189.2

注:资料来自《黄金年鉴》,1999 年。

表 69-8 1991—2000 年中国矿产金和黄金总需求

项 目	年 份									
	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
矿产金/t	76.2	84.0	94.6	90.2	108	120	166	173	170	175
首饰/t	229	350	292	302	289	274	342	228	204	184
其他需求/t	10.7	10.4	12.4	12.1	12.8	13.5	17.9	16.2	15.5	15.2
总需求/t	240	360	304	314	302	288	360	247	220	199
矿产需求/t	-164	-276	-210	-224	-193	-168	-194	-74	-50	-24

表 69-9 黄金制造、K 金首饰、电子及其他工业用金(包括使用再生金) (t)

地 区	年 份									
	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
中国大陆/t	491	502.9	485	572.9	487.4	535.9	422.1	427.3	405.3	416.4
中国台湾/t	243	220	198	193.6	149.8	136.4	120.1	83.6	51	54
中国香港/t	150	121.6	93.6	83.4	60.2	56.6	46.4	35.2	27.6	22.5
合计/t	863	835	768	840.5	689.4	721.9	581.8	539.5	477.8	486.3
世界总计/t	6027	6439	6517	7534	7260.6	7236.4	7380.7	6823.6	6134	5900

注:资料来自《黄金年鉴》,2004 年。

69.4 黄金价格

69.4.1 黄金价格概述

按国际贸易惯例,国际市场的黄金价格一般以 LME 公布的价格为基础,1994—2003 年 LME 黄金价格见表 69-10。

表 69-10 1994—2003 年 LME 黄金价格

黄金价格/美元·盎司$^{-1}$	年 份									
	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
	384	384	388	331	294	278	279	271	310	363

1994—2003 年黄金最高价为 388 美元/盎司,最低价为 271 美元/盎司。

国内金价自放开以后,基本与国际金价接轨。

69.4.2 影响黄金价格的因素

影响黄金价格的因素有:

(1) 黄金产量。黄金价格与产量互为因果,物以稀为贵,随着采金和冶炼技术的进步,生产金的成本降低,可利用的资源扩大,只要金价不大幅下跌,黄金产量将呈增长趋势。

(2) 央行的储备。各国央行和国际组织的储备往往占黄金存量的比例很大经常对黄金价格造成举足轻重的影响。

(3) 供求关系。首饰业、工业等行业的需求,黄金的回收再利用、替代品的使用。

(4) 美元和美国经济。美元坚挺、美国经济上升,金价下跌;反之金价上扬。

(5) 国际局势。国际局势紧张则金价升,缓和则降。

69.4.3 金价展望

金价与其他金属价格的变化规律相似,呈周期性,平均周期约 6 ~ 8a。

业内人士认为,国际黄金价格在 2003 年几经大起大落,波幅达 100 美元/盎司,也经历了艰难的爬升过程,走出了长达 8 年的低迷态势,呈现了强劲的上涨势头。

中国银行总行国际金融研究所专家认为:整体看,目前黄金价格进入了稳定向上波动的阶段。

2009 年黄金实物价格 879 ~ 1061 美元/盎司。

69.5 金精矿原料市场

从 1949 年至 1997 年,全国累计探明黄金储量 6787 t,至 1997 年年底尚保有地质储量 4265 t。在中国已经探明的黄金储量中,约有 30% 为难处理金矿 ,这类资源分布广泛,在各产金省份中均有分布。其中贵州、云南、四川、甘肃、青海、内蒙古、广西、陕西等西部省(区)份储量比重较大。辽宁、江西、广东、湖南也有一定储量。主要资源矿区有:广西金牙金矿 30 t;贵州的烂泥沟矿区 52 t,紫木凼矿区 26 t,丫他矿区 16 t;云南镇沅冬瓜要矿区 10 t;甘肃舟曲坪定矿区 15 t,岷县鹿儿坝矿区 30 t;辽宁凤城地区 38 t;广东长坑矿区 25 t;马鞍山矿区 14 t。

所谓难处理金矿,是指低硫化合物、高含砷、含碳、微细包裹的难处理的矿石类型。这类矿石含有较多的干扰浸出的元素,如砷、硫、锑、游离有机碳等。处理复杂金矿的技术,世界上主要有 3 种:热压浸出、微生物浸出和沸腾焙烧。国内一些科研院所和大专院校进行过多年的试验研究,目前尚无工业化处理高砷金精矿的工厂。

高砷金矿的资源开发与冶炼技术互为因果。高砷金矿的资源由于找不到冶炼厂而不敢轻易开发;冶炼厂由于无米下锅,又不敢贸然兴建。鉴于目前中国可以直接氰化的简单金精矿日益减少,原料市场竞争越演越烈。如果能有足够的处理高砷金精矿的冶炼技术,势必带动含砷金矿资源的开发与利用。

70

案例2　黄金市场(2)

70.1　概述

黄金具有优良的物理性能和稳定的化学性质。在自然条件下,黄金以稀缺的自然矿物资源形式存在,并且分布十分不均匀。黄金由于具有稀缺、易于保存的特点,自然成为商品交换的替代物,这体现在黄金的货币功能。黄金储存越多,表明购买力越强,因此黄金一直被视为财富的象征,并被人们所储藏。

70.2　储量状况及其分布

南非、美国和澳大利亚三国的黄金储量及所拥有的特大型金矿数量均居世界前3位。据世界矿产资源年评报道,到1999年底,世界黄金资源总量估计为10万吨,其中15% ~ 20%为其他金属矿床中的共伴生资源。截至2000年底,世界黄金储量(不包括中国和其他一些无数据的国家)为4.8万吨,储量基础为7.7万吨。从分布情况看,美国、南非、澳大利亚三个国家特大型金矿数量最多,分别为28座、16座和13座,占世界大型金矿总数的64%。南非是全球黄金储量最大的国家,约占世界储量的39%。其次为美国、澳大利亚,分别占世界储量的11%和8%。

中国的黄金储量较大,根据2005年美国地质资源报告,中国黄金储量为1200 t,储量基础为4100 t。探明储量主要集中于山东、河南、陕西、河北、吉林、黑龙江、内蒙古、辽宁、新疆、福建等省(区),占全部保有储量的70%。

70.3　供求分析

70.3.1　国际市场

2002 ~ 2006年全球黄金供需基本平衡(见表70-1),从表70-1可见,大概维持在4000 t左右,波动不大。2006年,黄金价格的高涨使得消费受到了很大的打压,尤其是首饰消费。根据GFMS的统计,2006年全球黄金消费量下降了4%左右。其中,首饰消费量减少了近400 t。但除首饰以外的加工业需求却有约10%的涨幅。

黄金价格尽管2006年年平均价与2005年相比上涨了35.69%,但是黄金市场的供应并没有增加。矿产金方面,几个主要黄金生产国受品位下降、成本增加和自然灾害的影响,产量一直处于持续的下降之中。另外官方黄金抛售量也减少了很多,估计2006年全球官方黄金抛售量减少了近一半至330 t。唯一增加的就是再生金,根据GFMS的估计,2006年全球

再生金的供应量同比增加了20%

表70-1　2002—2006年全球黄金供需平衡表

项　目	年　份				
	2002	2003	2004	2005	2006(估计)
矿山产量/t	2589	2593	2464	2519	2467
再生金/t	835	939	828	861	1033
官方抛售/t	545	617	478	656	330
推断净投资/t			81		45
总供给/t	3969	4149	3851	4036	3875
加工业需求/t	3147	2993	3163	3280	2936
其中:首饰需求/t	2667	2481	2610	2712	2312
其他需求/t	480	512	553	568	624
金条囤积/t	264	178	246	261	230
生产商对冲减持量/t	412	279	442	131	400
推断净投资需求/t	146	699		364	309
总需求/t	3969	4149	3851	4036	3875
金价/美元·盎司$^{-1}$	309.63	363.32	409.17	444.45	603.7722

注:资料来源:英国巴克莱银行,贵金属咨询公司(GFMS),安泰科技股份有限公司。

70.3.2　国内市场

近年来,中国黄金生产呈现良好上升态势,2001年产量大幅增加,达181.8 t,居世界第四位。根据国家统计局的数据,2006年中国黄金产量达到了357.797 t,同比增加了3.18%。不过这个数据里面含有大量的精炼金的产量,存在重复统计。安泰科根据黄金协会的统计,做了一些调整,估计2006年中国黄金产量达到了282.445 t,同比增加了8.63%。根据中国黄金协会的统计,2006年全国黄金企业累计实现工业总产值529.156亿元(现价),同比增长34.11%;累计实现利润61.085亿元,同比增长51.34%。

需求方面,由于中国经济的高速增长,大大带动了国内的消费,居民的购买力在近几年明显提高。中国黄金消费量近几年持续增长,尤其是首饰方面。2006年,黄金价格的高涨严重打压了全球的首饰需求,但是中国却依旧保持了增长的势头。根据世界黄金协会的最新公布数据,2006年1—3季度,中国大陆地区黄金消费量比去年同期增长了1.5%,至187.6 t,其中黄金首饰方面的需求量为179.2 t,占总需求量的95%左右,投资需求量为8.4 t。2季度因为金价涨幅巨大,消费受到影响而小幅下跌,其他季度均有不同程度的上涨。

从历史数据看,全球矿产金数量不可能快速增长。因此,我们认为,未来几年世界黄金产量不会变化很大,依然比较稳定。一方面是黄金需求快速增长,另一方面是黄金产量基本稳定,因此,需求的激增和有限的产量形成了巨大的供需矛盾,强劲的消费需求是支撑目前金价不断攀升的动力。

70.4　价格分析

LBMA年平均价及最高、最低价见表70-2,2002—2006年国内外黄金平均价见

表70-3。从表70-2来看,2002年以来,金价不断攀高。2006年,伦敦金市场最高价为725美元/盎司,最低价为524.75美元/盎司,平均价格为603.7722美元/盎司,与去年相比上涨了35.85%,年度上涨幅度是20多年来最大的。

表70-2 LBMA年平均价及最高最低价 (美元/盎司)

项 目	年 份				
	2002	2003	2004	2005	2006
年平均价	309.68	363.32	409.17	444.45	603.77
最高价	349.3	416.25	454.2	536.5	725
最低价	277.75	319.9	375	411.1	524.75

表70-3 2002—2006年国内外黄金平均价

项 目	年 份				
	2002	2003	2004	2005	2006
LBMA年平均价/美元·盎司$^{-1}$	309.68	363.32	409.17	444.45	603.77
上海黄金交易所年平均价/元·g^{-1}		95.33	109.75	117.26	155.43

影响黄金价格因素是多方面的,如石油价格、美元汇率、美国联邦储备委员会的利率政策、国际政治局势等,都会对黄金价格产生非常大的影响。同时,这些因素往往是相互作用,有时还会形成连锁反应。近来,随着石油价格的跌荡起伏,国际政治形势的变幻莫测,使得黄金价格更多地表现为受这两种因素的强势影响而走向了不断上升的通道。

从整体来看,安泰科认为2007年美元疲软、油价坚挺以及大量存在于黄金市场上的投资依然会支持金价上涨,黄金市场的牛市仍将继续。但是,2007年美元可能会处于底部盘整阶段,世界经济进入温和的通胀区间,同时能源价格也由于各种因素可能不会出现大幅上涨的局面。另外,商品价格在经历了多年的高涨之后,上升空间缩小,商品市场对于基金的吸引力降低,部分基金可能撤离商品市场,因此,黄金价格同样也存在着风险。总的来看,黄金价格高位区间震荡的时间会比较多,其中不乏有创新高机会。

美国知名金融投资机构——美林集团修正了该机构对2006—2010年国际黄金白银价格的预测见表70-4。从统计价格看,自从2006年初到现在,国际黄金价格已经上涨了57%。

表70-4 美林集团(Merrill)黄金白银价格中长期预测 (美元/盎司)

年 份	黄 金			白 银		
	以前预测	修正数值	实际价格	以前预测	修正数值	实际价格
2006	603.35	625	603.77	11.41	11.41	11.55
2007	675	675	695.39	13	12	13.38
2008	650	600	871.96	12	11	14.99
2009	625	600		11	10	
2010	600	550		10	9	
长 期	500	500		10	9	

案例3　黄金矿山项目

71.1　概述

本案例中金矿设计采选规模750 t/d,投产后实际生产能力约1000 t/d。采矿为露天开采,选矿为全泥氰化、树脂矿浆法提金工艺处理氧化矿。

本技改工程是针对该金矿露天开采将闭坑,为深部转为地下开采的设计,并保证矿山持续稳产。此外,随着矿山开采深度不断下降,硫化矿比例越来越大,选冶回收率下降,急需进行选冶工艺改造。

改造前金矿固定资产净值为16884万元,流动资产5804万元,无形及递延资产713万元,长期贷款15924万元,贷款年利率为6.21%。根据矿山近几年的盈利和折旧摊销计提情况,估计至技改完成投产时,可利用现有资产的净值为19324万元,长期贷款余额为16924万元,短期贷款1300万元,自有资金1100万元,并以该数据作为现有矿山的固定资产及负债纳入整个矿山的经济效益计算中。

本可研根据矿山地质储量和开采技术条件,分别进行了采选综合生产能力三种规模方案比较(1000 t/d、1200 t/d和1500 t/d),比较结果,1500 t/d规模经济效益较优,所以除特别说明的数据外,均为1500 t/d规模方案为数据。

项目的基建期为2.5 a,本评价中年序1为0.5 a,其余年序为全年。该金矿按1500 t/d生产规模技改后的全矿主要技术经济指标见表71-1。

表71-1　主要技术经济指标表

序　号	指标名称	数　量	备　注
1	地质		
1.1	地质储量(C+D级)		
	矿石量/t	5427685	
	平均品位(Au)/$g \cdot t^{-1}$	5.31	
	金属量(Au)/kg	28810	
1.2	矿体赋存条件		
	最大长度/m	480	
	赋存深度/m	425	
	倾角/(°)	57~86	
	平均厚度/m	16.68	

续表71-1

序 号	指标名称	数 量	备 注
1.3	矿岩物理力学性质		
	矿岩密度/t·m^{-3}	2.66	
	矿岩松散系数	1.66	
	矿石抗压强度/MPa	65.5	
	岩石抗压强度/MPa	95.5~119.55	
2	采矿		
2.1	矿山生产能力/t·d^{-1}	1500	
	矿山生产能力/t·a^{-1}	495000	
2.2	基建开拓工程量/m^3	88000	
2.3	矿山基建时间/a	2.5	
2.4	矿山服务年限/a	10	
2.5	开拓方式	混合竖井	
2.6	采矿方法所占比重		
	分段留矿崩落采矿法/%	65	
	分段空场采矿法/%	35	
2.7	矿石贫化率/%	14	
2.8	采矿损失率/%	14	
2.9	生产掘采比/m^3·万吨$^{-1}$	920	
3	选矿		
3.1	选矿工艺流程	浮选+细菌氧	
3.2	原矿入选品位/g·t^{-1}	4.57	
3.3	选矿回收率/%	90	
3.4	成品金/kg	2036	
4	供电		
4.1	用电设备安装功率/kW	6506	新 增
4.2	计算负荷/kW	6762	
4.3	年总用电量/万千瓦时·a^{-1}	3468.6	
5	外部运输及总图		
5.1	年运输量/t	16078	
6	劳动及工资		
6.1	在册职工人数/人	615	
	其中:采矿/人	233	
	选矿/人	183	
6.2	新增人员/人	242	
6.3	工资总额/万元·a^{-1}	1122	
7	投资与资金来源	总 量	新增数据

续表71-1

序　号	指标名称	数　量	备　注
7.1	总投资/万元	32295	12971
	其中:建设投资/万元	29608	11584
	建设期利息/万元	472	472
	流动资金/万元	2215	915
7.2	资金来源		
7.2.1	自有资金/万元	7557	6457
7.2.2	长期借款/万元	23188	6264
7.2.3	流动资金借款/万元	1551	251
8	成本费用		
8.1	总成本费用/万元·a^{-1}	11583	
8.2	经营成本/万元·a^{-1}	8159	
8.3	单位矿石成本费用/元·t^{-1}	234.01	
	其中:采矿成本/元·t^{-1}	58.65	
	选矿成本/元·t^{-1}	112.08	
	管理费用/元·t^{-1}	52.92	
	财务费用/元·t^{-1}	10.36	
9	销售收入、税金及利润		
9.1	销售收入/万元·a^{-1}	15168	
9.2	销售税金及附加/万元·a^{-1}	73	
9.3	利润总额/万元·a^{-1}	3511	
9.4	所得税/万元·a^{-1}	905	
9.5	税后利润/万元·a^{-1}	2607	
10	经济效益指标		
10.1	全投资内部收益率/%	11.56	
10.2	投资回收期/a	8.19	
10.3	全投资净现值(i=8%)/万元	4841	
10.4	自有资金内部收益率/%	16.79	
10.5	自有资金净现值(i=8%)/万元	5739	
10.6	投资利润率/%	10.87	
10.7	投资利税率/%	11.10	
10.8	自有资金净利润率/%	34.50	
10.9	贷款偿还期/a	7.85	含2.5年基建期

71.2　规模方案比较

根据矿山地质储量和开采技术条件,生产规模分别按1000 t/d、1200 t/d和1500 t/d 3个方案进行比较,详见表71-2。从表中可以得出:在开采技术条件允许的前提下,随着生

产规模的加大可以取得较明显的规模经济效益。因此，本次按1500 t/d生产规模进行设计。

表71-2 生产规模方案比较表

序 号	项 目	方案1	方案2	方案3
1	采矿			
1.1	生产规模/$t \cdot d^{-1}$	1000	1200	1500
1.2	基建时间/a	2.5	2.5	2.5
1.3	服务年限/a	14.5	12.1	9.7
1.4	开拓方式	竖井	竖井	竖井
1.5	提升方式	罐笼	箕斗+罐笼	箕斗+罐笼
2	选矿			
2.1	原矿入选品位/$g \cdot t^{-1}$	4.57	4.57	4.57
2.2	选矿回收率/%	90.00	90.00	90.00
2.3	成品金/$kg \cdot a^{-1}$	1357	1629	2036
3	供电			
3.1	计算负荷/kW	6089	6404	6762
3.2	单位矿石耗电量/$(kW \cdot h) \cdot t^{-1}$	87.22	82.84	70.07
4	给排水			
4.1	新水用量/$t \cdot d^{-1}$	1700.00	2008.00	2412.00
5	劳动及工资			
5.1	在册职工人数/人	588	600	615
5.2	工资总额/万元·a^{-1}	1073	1094	1122
6	投资			
6.1	总投资/万元	29384	31080	32295
	其中：建设投资/万元	27208	28653	29608
	建设期利息/万元	374	433	472
	流动资金/万元	1802	1994	2215
6.2	资金来源			
6.2.1	自有资金/万元	6233	7013	7557
6.2.2	长期借款/万元	21890	22672	23188
6.2.3	流动资金借款/万元	1261	1396	1551
7	成本费用			
7.1	总成本费用/万元·a^{-1}	8944	10155	11583
7.2	单位矿石成本费用/元·t^{-1}	271.04	256.43	234.01
7.3	经营成本/万元·a^{-1}	6534.98	7239.24	8159.30
8	销售收入、税金及利润			
8.1	销售收入/万元·a^{-1}	10112	12134	15168
8.2	销售税金及附加/万元·a^{-1}	49	58	73

续表71-2

序　号	项　目	方案1	方案2	方案3
8.3	利润总额/万元·a^{-1}	1119	1921	3511
8.4	所得税/万元·a^{-1}	339	543	905
8.5	税后利润/万元·a^{-1}	780	1378	2607
9	经济效益指标			
9.1	全投资内部收益率/%	6.55	8.21	11.56
9.2	投资回收期/a	11.75	9.96	8.19
9.3	全投资净现值(i=8%)/万元	-2140	296	4841
9.4	自有资金内部收益率/%	6.64	10.29	16.79
9.5	投资利润率/%	3.81	6.18	10.87
9.6	投资利税率/%	3.97	6.37	11.10
9.7	自有资金净利润率/%	12.52	19.66	34.50
9.8	贷款偿还期/a	12.67	10.01	7.85

71.3　劳动组织及定员

该金矿是一个已经正常生产多年的金矿，其生产组织机构已较完善。本次技改设计主要是进行露天转地下开采以及选矿工艺改造设计，因而，其生产组织机构基本可保持现有机构，只是在技改后可将目前的技改办撤销，见图71-1。

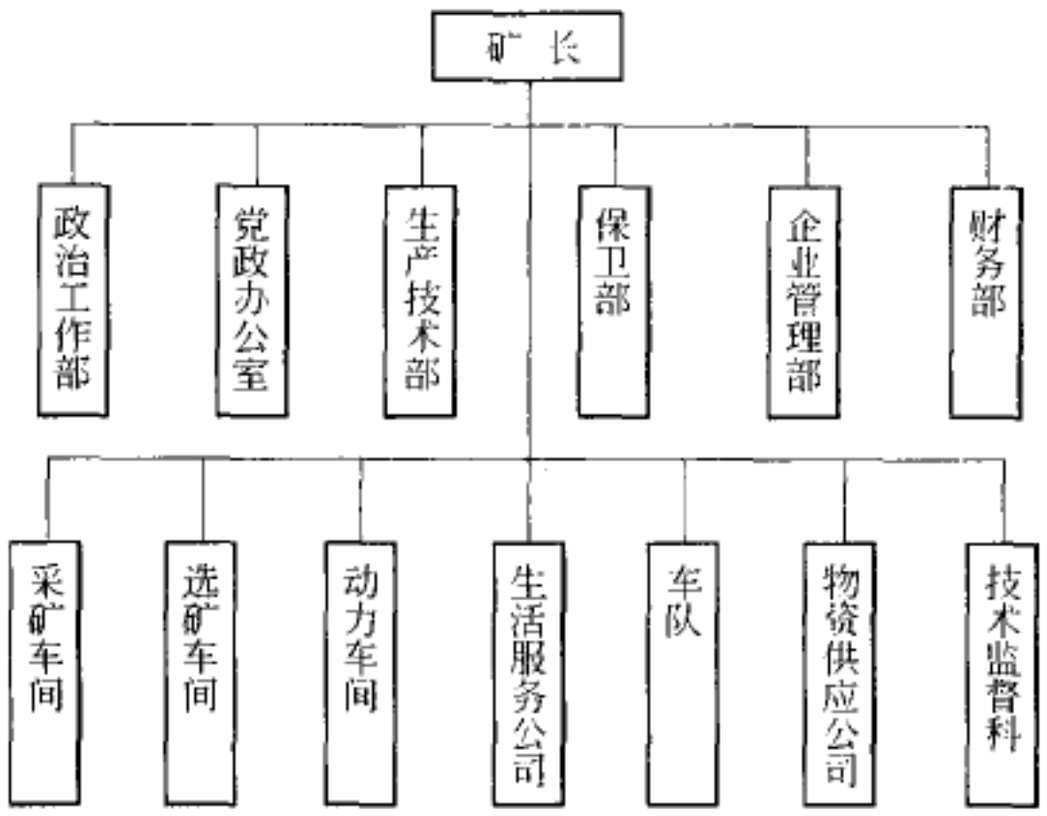


图71-1　组织机构图

企业主要生产工段实行连续工作制，年工作330 d，每天3班，每班8 h。管理及部分辅助生产工段实行间断工作制，年工作251 d，每天1班，每班8 h。

该金矿已形成较完善的管理机构，具有一定数量的管理和技术人员。现矿山在册人员373人，其中：选矿174人，露天采矿外包。根据生产工艺流程、《劳动法》，并结合矿山的实际情况，矿山实行5班3运转的工作制度，职工在册系数为1.67。动力、物资供应等辅助生产部门以及管理部门维持现有定员不变，本次技改设计主要编制采矿和选矿 劳动定员。经

编制，企业定员为615人，其中：采矿车间233人，选矿车间183人，见表71-3。采选车间的岗位定员详见表71-4。

表71-3 劳动定员表 （人）

序 号	部 门	定 员	现有人员	本次增加人员
1	采矿车间	233		233
2	选矿车间	183	174	9
3	动力车间	50	50	
4	技术监督科	24	24	
5	物资供应公司	16	16	
6	生活服务公司	31	31	
7	矿部管理人员	78	78	
	合 计	615	373	242

表71-4 采选岗位劳动定员表

序号	部 门	作业班次			合 计	在册系数	在册人员
		1	2	3			
一	采矿车间	34	85	37	156		233
1	回采工段	8	13	9	30		49
1.1	凿岩爆破工	6	8	6	20	1.67	33
1.2	支护工		2		2	1.67	3
1.3	出矿工	2	3	3	8	1.67	13
2	掘进工段	3	8	5	16		25
2.1	凿岩爆破工	2	4	2	8	1.67	13
2.2	支护工		2	2	4	1.67	6
2.3	出渣工	1	2	1	4	1.67	6
3	坑内运输	10	10	10	30		50
3.1	电机车司机	5	5	5	15	1.67	25
3.2	溜井放矿工	3	3	3	9	1.67	15
3.3	坑内废石翻卸工	2	2	2	6	1.67	10
4	提升机	6	6	6	18		30
4.1	卷扬机司机	1	1	1	3	1.67	5
4.2	竖井信号工	2	2	2	6	1.67	10
4.3	箕斗皮带操作工	1	1	1	3	1.67	5
4.4	地表废石翻卸工	2	2	2	6	1.67	10
5	通风防尘	2	2	2	6	1.67	10
6	辅助工	2	7	2	11	1.67	18
7	空压机站	1	1	1	3	1.67	5
8	井底水泵	1	1	1	3	1.67	5

续表71-4

序 号	部 门	作业班次			合 计	在册系数	在册人员
		1	2	3			
9	坑木加工		2		2		2
10	值班电工	1	2	1	4	1.67	6
11	值班钳工		6		6		6
12	地质测量组		17		17		17
12.1	地质工程师		2		2		2
12.2	测量工程师		2		2		2
12.3	测量工		3		3		3
12.4	取样工		2		2		2
12.5	钻探工		8		8		8
13	车间管理人员		10		10		10
13.1	主任		2		2		2
13.2	工程技术人员		5		5		5
13.3	统计员		3		3		3
二	选矿车间	35	43	35	113		183
1	碎矿工段	2	2	2	6		10
1.1	碎矿工	1	1	1	3	1.67	5
1.2	皮带工	1	1	1	3	1.67	5
2	磨浮工段	10	10	10	30		50
2.1	磨矿	5	5	5	15	1.67	25
2.2	浮选及精矿再磨	3	3	3	9	1.67	15
2.3	药剂制备	2	2	2	6	1.67	10
3	全泥氰化	4	4	4	12		20
3.1	全泥氰化	2	2	2	6	1.67	10
3.2	石灰乳制备	2	2	2	6	1.67	10
4	氧化、浓缩及压滤	4	4	4	12	1.67	20
5	压滤	7	7	7	21	1.67	35
6	炼金	3	3	3	9	1.67	15
7	维修及化验	5	5	5	15		25
7.1	维修	3	3	3	9	1.67	15
7.2	工程技术人员	2	2	2	6	1.67	10
8	车间管理人员		8		8		8
8.1	车间主任		2		2		2
8.2	工程师		4		4		4
8.3	统计员		2		2		2

企业人均工资及福利费按 18240 元/(人 · a)计,企业年工资总额为 1122 万元。

71.4 资金使用及筹措

71.4.1 总投资

本次可行性研究估算的建设投资为 29608 万元(其中,新增基建投资 11584 万元,矿山现有资产 18024 万元),建设期利息 472 万元,建设投资总额为 29784 万元。

流动资金采用分项估算法,经估算项目投产后共需流动资金为 2215 万元,本次需新增流动资金 915 万元。

项目总投资为 32295 万元,本次新增总投资为 12971 万元。

71.4.2 资金筹措

根据业主意见,本次技改新增的 12971 万元投资的筹措方案如下:长期贷款 6264 万元,年利率 6.21%;流动资金贷款 250 万元,年利率 5.85%;企业自筹 6457 万元。

71.4.3 资金使用计划

根据基建进度,项目的资金使用及筹措计划详见表 71-5。

表 71-5 项目资金使用及筹措计划 (万元)

序 号	项 目	合 计	1	2	3	4	5
1	总投资	32295	2335	4782	22963	1293	922
1.1	建设投资	29608	2317	4634	22658		
1.2	建设期利息	472	18	149	305		
1.3	流动资金	2215				1293	922
2	资金来源	32295	2335	4782	22963	1293	922
2.1	自有资金	7557	1158	2317	3417	388	277
	其中:建设投资	6892	1158	2317	3417		
	流动资金	665				388	277
2.2	借款	24739	1177	2465	19546	905	645
2.2.1	长期借款	23188	1177	2465	19546		
2.2.1.1	建设投资	22716	1158	2317	19241		
	原有长期贷款	16924			16924		
	新增长期贷款	5792	1158	2317	2317		
2.2.1.2	建设期利息	472	18	149	305		
	原有长期贷款						
	新增长期贷款	472	18	149	305		
2.2.2	流动资金借款	1551				905	645

71.5 总成本费用

71.5.1 成本计算说明

生产成本及费用包括采矿制造成本、选矿制造成本、财务费用和管理费用。

（1）采矿和选矿制造成本根据设计的生产工艺流程，参照类似矿山的生产成本确定，并结合当地的各种材料价格进行适当的调整。

（2）管理费用包括管理人员工资、修理费、折旧费、摊销费、资源补偿费、劳保费、工会及教育经费、办公费等。

（3）各种材料、燃料和电的价格为含增值税价格，计算的成本为含增值税成本。

（4）工人工资及福利费按 18240 元/（人 · a）计。

（5）电价按 0.465 元/（kW · h）计。

（6）固定资产修理费按固定资产原值的 4.5% 计，年修理费为 1170 万元。

（7）折旧费根据矿山的服务年限按 10 年折旧；由于矿山服务年限较短，采矿车间若按维简费计提无法收回投资，因此也按折旧计提。

（8）资源补偿费按矿石销售收入的 4% 计。

（9）财务费用包括长期贷款和流动资金贷款的利息。

71.5.2　总成本费用

按照上述说明计算，项目达到设计生产能力的年平均成本费用为 11583 万元（含税），折合单位矿石成本为 234.01 元/t。项目的总成本费用计算见表 71-6 和表 71-7，逐年的成本费用计算详见表 71-8。采选作业成本详见表 71-9 至表 71-17。

表 71-6　总成本费用（制造成本法）

序　　号	成 本 项 目	总成本/万元 · a^{-1}	单位矿石成本/元 · t^{-1}
1	采矿制造成本	2903	58.65
2	选矿制造成本	5548	112.08
3	管理费用	2619	52.92
4	财务费用	513	10.36
5	总成本费用	11583	234.01
	其中：折旧费	2791	56.38
	摊销费	120	2.43
6	经营成本	8159	164.83

表 71-7　总成本费用（要素成本法）

序　　号	项　目	总成本/万元 · a^{-1}	单位矿石成本/元 · t^{-1}
1	原辅材料	2780	56.15
2	动力	1883	38.03
3	工资及福利	1122	22.66
4	修理费	1170	23.64
5	财务费用	513	10.36
6	摊销费用	120	2.43
7	折旧费用	2791	56.38
8	其他费用	1205	24.35
9	合计	11583	234.01
10	经营成本	8159	164.83

表71-8 逐年总成本费用表 （万元）

序号	项 目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	生产负荷/%					50	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1	原辅材料	26407				1390	2780	2780	2780	2780	2780	2780	2780	2780	2780
2	动力	17886				941	1883	1883	1883	1883	1883	1883	1883	1883	1883
3	工资及福利	11218				1122	1122	1122	1122	1122	1122	1122	1122	1122	1122
4	修理费用	11115				585	1170	1170	1170	1170	1170	1170	1170	1170	1170
5	财务费用	6145				1528	1505	1184	845	517	204	91	91	91	91
6	摊销费	1203				120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
7	折旧费	27909				2791	2791	2791	2791	2791	2791	2791	2791	2791	2791
8	其他费用	11877				1030	1205	1205	1205	1205	1205	1205	1205	1205	1205
9	总成本费用	113759				9507	12575	12254	11915	11587	11275	11161	11161	11161	11161
10	经营成本	78502				5068	8159	8159	8159	8159	8159	8159	8159	8159	8159

表71-9 采矿车间制造成本

序号	项 目	单位	单位消耗	单 价	单位成本	总用量	总成本
1	采矿作业	元	1	12.47	12.47	495000	6172133
2	掘进作业	元	0.092	79.76	7.34	45540	3632165
3	充填作业	元					
4	运输作业	元	1.20	2.28	2.74	594000	1355377
5	提升作业	元	1.20	3.92	4.70	594000	2327908
6	通风作业	元	1	1.65	1.65	495000	814608
7	排水作业	元	1	0.31	0.31	495000	151768
8	制造费用	元			29.45		14578070
	其中:折旧费	元			14.10		6977139
9	制造成本	元			58.65		29032029
	作业量	t				495000	

表71-10 选矿制造成本

序号	项 目	单位	单位消耗	单 价	单位成本	总用量	总成本
1	辅助材料	元			45.93		22736450
1.1	钢球	kg	2.6	4.100	10.66	1287000	5276700
1.2	衬板	kg	0.69	6.600	4.55	341550	2254230
1.3	氰化钠	kg	1	11.000	11.00	495000	5445000
1.4	石灰	kg	4.7	0.220	1.03	2326500	511830
1.5	水玻璃	kg	0.7	2.200	1.54	346500	762300
1.6	石灰石	kg	14.84	0.026	0.39	7345800	190991
1.7	丁黄药	kg	0.0707	8.800	0.62	34996.5	307969
1.8	丁铵黑药	kg	0.03	15.000	0.45	14850	222750
1.9	2号油	kg	0.035	7.500	0.26	17325	129938

续表71-10

序号	项 目	单位	单位消耗	单 价	单位成本	总用量	总成本
1.10	硫酸	kg	0.2	1.050	0.21	99000	103950
1.11	硫脲	kg	0.2	10.000	2.00	99000	990000
1.12	烧碱	kg	0.115	2.600	0.30	56925	148005
1.13	滤布	m^2	0.05	50.000	2.50	24750	1237500
1.14	胶带	m^2	0.04	30.000	1.20	19800	594000
1.15	机油	kg	0.15	8.000	1.20	74250	594000
1.16	黄油	kg	0.15	6.500	0.98	74250	482625
1.17	树脂	kg	0.027	40.000	1.08	13365	534600
1.18	筛网	m^2	0.005	36.000	0.18	2475	89100
1.19	絮凝剂	kg	0.1	17.000	1.70	49500	841500
1.20	其他	元			4.08		2019463
2	动力	元			21.82		10802360
2.1	电	kW·h	42.63	0.465	19.82	21101850	
2.2	水	t	1	2.000	2.00	495000	990000
3	工人工资及福利	元		18240	6.45	175	3192000
4	制造费用	元			37.88		18748132
	其中:折旧	元			25.37		12558850
	合计	元			112.08		55478942
	作业量	t				495000	

表71-11 采矿作业成本

序 号	项 目	单 位	单位消耗	单 价	单位成本	总用量	总成本
1	辅助材料	元			5.68		2810775
1.1	炸药	kg	0.45	5.800	2.61	222750	1291950
1.2	雷管	个	0.02	0.950	0.02	9900	9405
1.3	钎子钢	kg	0.015	8.600	0.13	7425	63855
1.4	钻头	个	0.015	36.000	0.54	7425	267300
1.5	导火索	m	0.03	0.950	0.03	14850	14108
1.6	导爆管	个	0.1	4.650	0.47	49500	230175
1.7	水泥	t		370.000			
1.8	柴油	kg		3.100			
1.9	轮胎	个	0.00015	2600	0.39	74.25	193050
1.10	机油	kg	0.008	8.000	0.06	3960	31680
1.11	坑木	m^3	0.0005	800.000	0.40	247.5	198000
1.12	其他	元			1.03		511253
2	动力	元			3.99		1972598

续表 71-11

序 号	项 目	单 位	单位消耗	单 价	单位成本	总用量	总成本
2.1	电	kW·h	0.612	0.465	0.28	302940	140867
2.2	压气	m^3	77.76	0.048	3.70	38491200	1831730
3	水	t	0.5	2.000	1.00	247500	495000
4	工人工资及福利	元		18240	1.81	49	893760
	合计	元			12.47		6172133
	作业量	t				495000	

表 71-12 掘进作业成本

序 号	项 目	单 位	单位消耗	单 价	单位成本	总用量	总成本
1	辅助材料	元			34.86		1587550
1.1	炸药	kg	1.75	5.800	10.15	79695	462231
1.2	雷管	个	0.06	0.950	0.06	2732.4	2596
1.3	钎子钢	kg	0.1	8.600	0.86	4554	39164
1.4	钻头	个	0.075	36.000	2.70	3415.5	122958
1.5	导火索	m	1.15	0.950	1.09	52371	49752
1.6	导爆管	个	0.3	4.650	1.40	13662	63528
1.7	水泥	t	0.028	370.000	10.36	1275.12	471794
1.8	柴油	kg	0.6	3.100	1.86	27324	84704
1.9	轮胎	个	0.0005	2600	1.30	22.77	59202
1.10	机油	kg	0.1	8.000	0.80	4554	36432
1.11	坑木	m^3	0.001	800.000	0.80	45.54	36432
1.12	其他	元			3.49		158755
2	动力	元			27.88		1269836
2.1	电	kW·h	2.30	0.465	1.07	104693	48682
2.2	压气	m^3	563.5	0.048	26.81	25660800	1221154
3	水	t	3.5	2.000	7.00	159390	318780
4	工人工资及福利	元		18240	10.01	25	456000
	合计	元			79.76		3632165
	作业量	m^3				45540	
	其中:掘进	m^3				9900	789601
	探矿	m^3				31680	2526724
	采切	m^3				3960	315840

表 71-13 运输作业成本

序 号	项 目	单 位	单位消耗	单 价	单位成本	总用量	总成本
1	辅助材料	元			0.10		59400
2	动力	元			0.65		383977
2.1	电	kW·h	1.390	0.465	0.65	825756	383977
3	水	t		2.000			
4	工人工资及福利	元		18240	1.54	50	912000
	合计	元			2.28		1355377
	作业量	t				594000	

表 71-14 提升作业成本

序 号	项 目	单 位	单位消耗	单 价	单位成本	总用量	总成本
1	辅助材料	元			0.05		29700
2	动力	元			3.25		1933408
2.1	电	kW·h	7.00	0.465	3.25	4157867	1933408
3	水	t		2.000			
4	工人工资及福利	元		18240	0.61	20	364800
	合计	元			3.92		2327908
	作业量	t				594000	

表 71-15 通风作业成本

序 号	项 目	单 位	单位消耗	单 价	单位成本	总用量	总成本
1	辅助材料	元			0.10		49500
2	动力	元			1.08		533208
2.1	电	kW·h	2.32	0.465	1.08	1146684	533208
3	水	t	0.05	2.000	0.10		49500
4	工人工资及福利	元		18240	0.37	10	182400
	合计	元			1.65		814608
	作业量	t				495000	

表 71-16 排水作业成本

序 号	项 目	单 位	单位消耗	单 价	单位成本	总用量	总成本
1	辅助材料	元			0.02		9900
2	动力	元			0.102		50668
2.1	电	kW·h	0.220	0.465	0.102	108963	50668
3	水	t		2.000			
4	工人工资及福利	元		18240	0.184	5	91200
	合计	元			0.307		151768
	作业量	t				495000	

表 71-17 压气作业成本

序 号	项 目	单 位	单位消耗	单 价	单位成本	总用量	总成本
1	辅助材料	元			0.008		513216
2	动力	元			0.036		2320164
2.1	电	kW·h	0.0778	0.465	0.036	4989600	2320164
3	水	t	0.001	2.000	0.002	64152	128304
4	工人工资及福利	元		18240	0.001	5	91200
	合计	元			0.048		3052884
	作业量	m^3				64152000	

71.6 损益计算

71.6.1 销售收入

项目的产品为成品金，产品销售价格按当前国家的收购价格74500元/kg进行计算。项目达产后，年产成品金2036 kg，销售收入为15168万元。见表71-18。

表71-18 达产年平均销售收入计算表

序　号	项　目	数　量
1	入选矿石量/万吨	49.5
2	入选品位/$g \cdot t^{-1}$	4.57
3	选冶总回收率/%	90
4	成品金/kg	2036
5	产品销售价格/元·kg^{-1}	74500
6	产品产值/万元	15168
7	销售收入/万元	15168

71.6.2 销售税金及附加

本项目的销售税金及附加仅包括资源税。资源税按1.33元/t矿石计，增值税、城建税和教育费附加按免征计算，经计算其销售税金及附加为73万元。

71.6.3 所得税

根据财税字[1999]290号文《关于印发〈技术改造国产设备投资抵扣企业所得税暂行办法〉的通知》，本项目技改所需国产设备投资的40%（折合1640万元）可从技改完成后新增的企业所得税中抵免，即企业技改投产后的前五年累计减免企业所得税1640万元。

本项目的企业所得税税率为33%。达产年平均所得税为905万元。

71.6.4 税后利润

经计算年平均税后利润为2607万元。盈余公积金按税后利润的10%计提，公益金按税后利润的5%计提。项目的损益计算详见表71-19。

表71-19 损益表 （万元）

序号	项　目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	生产负荷/%					50	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1	销售收入	144093				7584	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168
2	销售税金及附加	691				36	73	73	73	73	73	73	73	73	73
3	总成本费用	113759				9507	12575	12254	11915	11587	11275	11161	11161	11161	11161
4	营业外支出														
5	利润总额	29643				-1960	2520	2841	3180	3508	3820	3934	3934	3934	3934
6	弥补以前年度亏损	1960					1960								

续表 71-19

序号	项 目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
7	应纳税所得额	27684				-1960	560	2841	3180	3508	3820	3934	3934	3934	3934
8	所得税	8142							531	1158	1261	1298	1298	1298	1298
9	税后利润	21501				-1960	2520	2841	2648	2350	2559	2636	2636	2636	2636
9.1	盈余公积金	2346					252	284	265	235	256	264	264	264	264
9.2	公益金	1173					126	142	132	118	128	132	132	132	132
9.3	应付利润	8961										2240	2240	2240	2240
10	未分配利润	9021				-1960	2142	2415	2251	1998	2176				
11	累计未分配利润					-1960	182	2597	4847	6845	9021	9021	9021	9021	9021

71.7 财务评价

71.7.1 清偿能力分析

项目的新增和原有长期贷款合计为23188万元,贷款利率为6.21%。偿还贷款的资金包括未分配利润、折旧费和摊销费等。

经计算,贷款偿还期(含2.5a基建期)为7.85 a。贷款偿还计算详见表71-20。

表71-20 贷款偿还计算表 (万元)

序 号	项 目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	贷款										
1.1	年初贷款累计额			1177	3642	23188	22237	17184	11858	6696	1787
	原有长期贷款					16924	15973	10920	5594	432	
	新增长期贷款			1177	3642	6264	6264	6264	6264	6264	1787
1.2	本年贷款	22716	1158	2317	19241						
	原有长期贷款	16924			16924						
	新增长期贷款	5792	1158	2317	2317						
1.3	本年应计利息	5748	18	149	305	1475	1414	1093	754	426	114
	原有长期贷款	3170				1076	1016	695	356	27	
	新增长期贷款	2578	18	149	305	398	398	398	398	398	114
1.4	本年还本付息	28464				2426	6467	6419	5916	5335	1901
	原有长期贷款	20094				2028	6069	6020	5518	459	
	新增长期贷款	8370				398	398	398	398	4875	1901
1.4.1	偿还本金	23188				951	5053	5326	5162	4909	1787
	原有长期贷款	16924				951	5053	5326	5162	432	
	新增长期贷款	6264								4477	1787
1.4.2	偿还利息	5276				1475	1414	1093	754	426	114
	原有长期贷款	3170				1076	1016	695	356	27	
	新增长期贷款	2106				398	398	398	398	398	114
2	偿还资金来源					951	5053	5326	5162	4909	5087

续表71-20

序 号	项 目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2.1	未分配利润					-1960	2142	2415	2251	1998	2176
2.2	折旧费					2791	2791	2791	2791	2791	2791
2.3	摊销费					120	120	120	120	120	120
2.4	其他										
3	偿还年限	7.85									

71.7.2 盈利能力分析

项目的基建期为2.5 a,投产第一年的生产负荷按50%计算,以后年份按满负荷计算,矿山的服务年限为10 a,由此计算的全部投资和自有资金现金流量分别见表71-21和表71-22。各项财务指标见表71-23。

表71-21 全部投资现金流量表 (万元)

序号	项 目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	生产负荷/%					50	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1	现金流入	147277				7584	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168	18351
1.1	销售收入	144093				7584	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168
1.2	回收固定资产余值	969													969
1.3	回收流动资金	2215													2215
2	现金流出	120832	2317	4634	22658	6398	9280	8374	8896	9507	9621	9662	9662	9662	9662
2.1	建设投资	29608	2317	4634	22658										
2.2	更新改造资金														
2.3	流动资金	2215				1293	922								
2.4	经营成本	78502				5068	8159	8159	8159	8159	8159	8159	8159	8159	8159
2.5	销售税金及附加	691				36	73	73	73	73	73	73	73	73	73
2.6	营业外支出														
2.7	所得税	8142							531	1158	1261	1298	1298	1298	1298
2.8	公益金	1173					126	142	132	118	128	132	132	132	132
2.9	其他														
3	净现金流量	26945	-2317	-4634	22658	1186	5888	6794	6272	5661	5547	5506	5506	5506	8689
4	累计净现金流量		-2317	-6950	29608	28422	22534	15741	-9469	-3808	1739	7244	12750	18256	26945
	计算指标														
	内部收益率/%	11.56													
	净现值(i=8%)	4841													
	投资回收期/a	8.19													

表71-22 自有资金现金流量表 (万元)

序号	项 目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	生产负荷/%					50	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1	现金流入	145727				7584	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168	16801

续表 71-22

序号	项 目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1.1	销售收入	144093				7584	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168	15168
1.2	回收固定资产余值	969													969
1.3	回收自有流动资金	665													665
2	现金流出														
2.1	自有建设投资	125399	1158	2317	3417	7972	15192	14884	14903	14933	11612	9753	9753	9753	9753
2.2	更新改造资金	6892	1158	2317	3417										
2.3	自有流动资金														
2.4	经营成本	665				388	277								
2.5	销售税金及附加	78502				5068	8159	8159	8159	8159	8159	8159	8159	8159	8159
2.6	营业外支出	691				36	73	73	73	73	73	73	73	73	73
2.7	所得税														
2.8	公益金	8142							531	1158	1261	1298	1298	1298	1298
2.9	借款本金偿还	1173					126	142	132	118	128	132	132	132	132
2.10	借款利息偿还	23188				951	5053	5326	5162	4909	1787				
2.11	其他	6145				1528	1505	1184	845	517	204	91	91	91	91
3	净现金流量														
4	累计净现金流量	20328	-1158	2317	-3417	-388	-25	284	265	235	3555	5415	5415	5415	7048
	计算指标		-1158	3475	-6892	-7280	-7305	-7020	-6756	-6521	-2965	2450	7865	13280	20328
	内部收益率/%														
	净现值(i=8%)/万元	16.79													
		5739													

表 71-23 财务指标表

序 号	指标名称	数 量	备 注
1	投资利润率/%	10.87	
2	投资利税率/%	11.10	
3	自有资金净利润率/%	34.50	
4	全投资		
	内部收益率/%	11.56	
	财务净现值(i=8%)/万元	4841	
	投资回收期/a	8.19	
5	自有资金		
	内部收益率/%	16.79	
	财务净现值(i=8%)/万元	5739	

71.7.3 不确定性分析

71.7.3.1 盈亏平衡分析

矿山年均总成本费用为 11583 万元,其中:固定成本为 6588 万元,可变成本为 4995 万元,销售收入 15168 万元,销售税金及附加 73 万元。由此计算的盈亏平衡点为 979 t/d,则

达到设计能力的65.23%即可保本。

71.7.3.2 敏感性分析

为预测一些因素未来发生变化时,对经济效益的影响,就建设投资、经营成本、销售收入等几个因素对经济效益的影响进行敏感性分析,见表71-24。

表71-24 敏感性分析表

变化因素	变化率/%	全部投资		贷款偿还年限/a
		内部收益率/%	投资回收期/a	
基准方案		11.56	8.19	7.85
	10	14.73	7.46	7.09
销售收入	5	13.18	7.80	7.44
	-5	9.98	8.59	8.30
	-10	7.88	9.32	9.12
	10	9.75	8.66	8.38
经营成本	5	10.67	8.42	8.10
	-5	12.50	7.95	7.61
	-10	13.41	7.74	7.38
	10	10.95	8.33	7.94
建设投资	5	11.24	8.26	7.90
	-5	11.89	8.11	7.80
	-10	12.23	8.03	7.75

从表71-24可以看出,销售收入最为敏感,其次为经营成本。

71.8 综合经济评价

该金矿目前探明地质储量C+D级543万吨,品位5.31 g/t,金属量28.8 t。本可行性研究是由于该金矿露天坑保有储量预计在2003年底露天开采闭坑,以及随着矿山开采深度不断下降,硫化矿比例越来越大,选冶回收率下降等原因而进行露天转地下开采和选冶工艺改造的技术改造工程。本次技术改造完成后,矿山形成1500 t/d的采选生产能力,年产黄金2036 kg。

本次技改需新增总投资12971万元。项目建成达产年均销售收入15168万元,利润总额3511万元,税后利润2607万元。项目全投资内部收益率11.56%,财务净现值($i=8\%$)为4841万元,贷款偿还期7.85 a。

本次技改的实施,不仅可以延长矿山的服务年限,使选矿工艺流程满足多种性质的矿石,提高选冶回收率,而且可以通过技改形成规模效益,提高企业的还贷能力、改善企业的财务状况。

总的来看,该金矿技改项目有较好的经济效益,应抓紧建设准备工作,使露天转地下开采顺利衔接,选矿工艺尽快适应多种性质矿石的需要,为矿山的持续发展和改善企业财务状况发挥作用。

案例 4　黄金冶炼项目

72.1　项目概况和生产组织与管理

本案例为收购某已经破产的黄金冶炼厂进行建设的项目，建设规模为日处理难处理金精矿 200 t，注册资金 1000 万元。该厂目前有生产能力为 50 t/d 的氰化厂和 50 t/d 的硫酸厂各一座，可正常生产。现有职工 108 人。

当地的交通运输条件、社会协作条件较好。

72.1.1　生产组织和机构设置

该黄金冶炼厂建成后隶属于某黄金冶炼有限责任公司，实行董事会领导下的总经理负责制，经济上独立核算，按事业部制组织生产和进行管理。分别设置经理办公室、生产部、经营部、财务部、劳资部和总务部。生产部下辖焙烧车间、湿法冶炼车间、烟气制酸车间和综合车间。生产和管理机构见图 72-1。

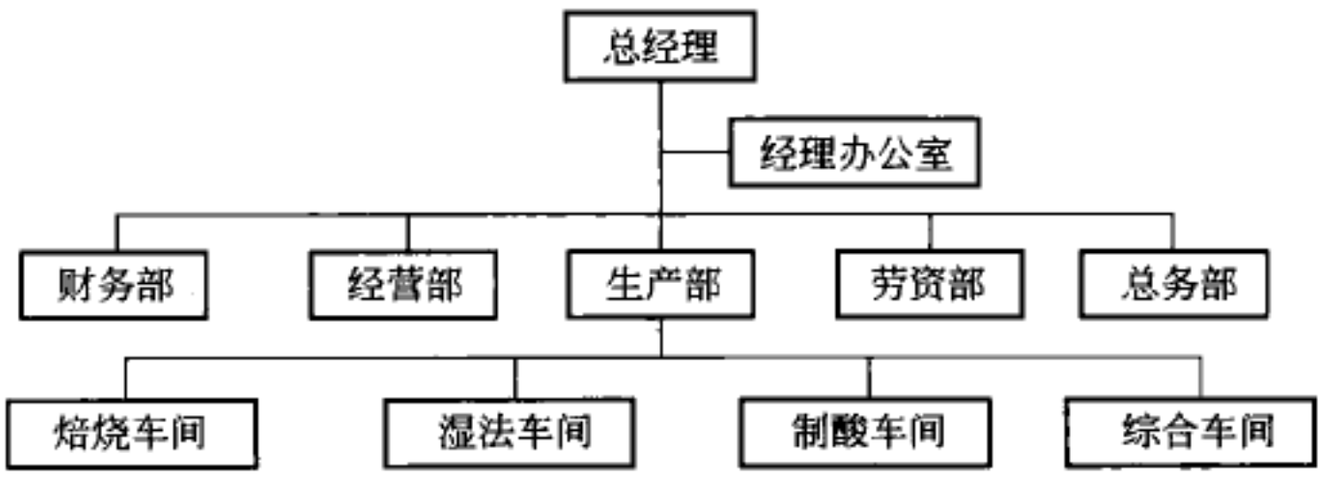


图 72-1　冶炼厂组织机构示意图

72.1.2　工作制度、劳动定员和劳动生产率

冶炼厂生产均为连续生产制，年工作 330 天，每天 3 班，每班 8 h。

初步估算的定员为 500 人。各部门定员见表 72-1，其中不包括企业外部运输，外部运输委托当地或附近的社会运输能力承担。

全员产值劳动生产率按处理金精矿量计算为 132 t/(人·a)。

72.1.3　工资和培训

参照当地类似企业的工资水平，本项目人均年工资水平按 15000 元计；企业的年工资总额 750 万元；福利费为工资的 14%；年工资和福利费总额 855 万元。

设计要求所有岗位人员都必须是经过培训、考核合格、该岗位的称职人员。

表72-1 综合劳动定员估算表

序号	工作单位	昼夜出勤人员/人		在册人员/人				劳动生产率 /t·(人·a)$^{-1}$
		合计	最大班	合计	生产	管理	服务	
1	焙烧车间	64	22	92	87	5		717
2	湿法冶炼车间	148	50	214	204	10		308
3	制酸车间	29	11	36	34	2		1833
4	综合车间	67	35	93	87	6		
5	厂部	65	40	65		20	45	1015
	全厂合计	373	158	500	412	43	45	132
	占在册比例/%	74.6	31.6	100.0	82.4	8.6	9.0	
	年处理金精矿/t	66000						

72.2 项目投资及资金筹措

72.2.1 投资估算

72.2.1.1 基建进度、投产及达产期

冶炼厂的建设预计需要2年时间,第3年投产,当年生产能力为80%,从第4年起满负荷生产。本报告技术经济分析的计算期为20年,包括2年建设期和18年生产期。

72.2.1.2 项目建设投资和建设期利息

本项目建设投资11037万元。其中:焙烧设施2333万元,湿法冶炼1727万元,烟气制酸2221万元,其他4756万元。

建设投资全部上市筹集,不发生建设期利息。

72.2.1.3 生产流动资金

流动资金估算是根据成本要素,采用分项估算法,估算结果见表72-2。达产后正常年份需要流动资金5409万元。全部流动资金自筹。

表72-2 流动资金估算表 (万元)

序号	项目	周转天数	周转次数	第1年	第2年	第3年	第4年~第20年
	生产负荷/%					80	100
1	流动资产					7721	9545
1.1	应收账款	45	8			3532	4366
1.2	存货					4074	5056
1.2.1	原材料	30	12			2022	2528
1.2.2	辅助材料	30	12			54	68
1.2.3	燃料	30	12			2	3
1.2.4	在产品	10	36			760	943
1.2.5	产成品	15	24			1177	1455
1.2.6	备品备件	90	4			59	59
1.3	现金	30	12			115	123
2	流动负债					3315	4136
2.1	应付账款	45	8			3315	4136
3	流动资金					4406	5409
4	流动资金本年增加额					4406	1003

72.2.2　项目总投资及资金筹措

项目总投资包括:建设投资11037万元,流动资金5409万元,合计16446万元,资金来源和使用计划见表72-3。

表72-3　资金筹措与使用计划表　(万元)

序　号	项　目	合　计	第1年	第2年	第3年	第4年
1	总投资	16446	5519	5519	4406	1003
1.1	建设投资	11037	5519	5519		
1.2	建设期利息					
1.3	流动资金	5409			4406	1003
2	资金来源	16446	5519	5519	4406	1003
2.1	自有资金合计	16446	5519	5519	4406	1003
2.1.1	自有建设资金	11037	5519	5519		
2.1.2	自有流动资金	5409			4406	1003

72.3　成本与费用估算

72.3.1　估算说明

72.3.1.1　概述

本项目为处理含砷金精矿的冶炼厂,规模为每天处理金精矿200 t,年处理量为66000 t。主要生产车间有精矿焙烧、湿法冶炼和烟气制酸等车间,最终产品为金锭、银锭、电铜、硫酸、粗三氧化二砷和氯化渣。

本项目的废弃物主要是污酸处理残渣,排入尾矿库。

根据现行政策,黄金产品免缴增值税。由于黄金的价值比例大,在估算成本费用时,生产原料、辅助材料、燃料、动力等均按含税价计。

72.3.1.2　原料费

原料为金精矿,金精矿来源拟在冶炼厂周边地区收购。由于本项目的金精矿来源尚未有确定的矿山或矿区,金精矿的收购计价办法拟参照类似单位约定俗成的收购计价办法,具体如下:

(1) 金精矿含金计价以国际金价390美元/盎司为基础,按1美元=8.3元人民币转换为上交所金价约为104元/g,加减含砷等影响因素后作为精矿含金计价基础,然后乘以计价系数。即含砷金精矿的计价基础为(104+0.8-3)=101.8元/g,金精矿含金50 g/t,计价系数为0.806。

(2) 金精矿含银,按市场银价的30%~40%计,国际市场银价按5美元/盎司计,即每克1.3343元预计,金精矿每克含量银价格为0.5元。

(3) 金精矿含铜,电解铜市场价按20000~25000元/t预计,金精矿每吨含量铜价格为8000元。

(4) 金精矿含硫,精矿中每吨含量硫为50元。

(5) 运输费,从收购点到冶炼厂精矿仓,按平均每吨金精矿运杂费为200元预计。

按上述的计价办法计算的金精矿到厂原料费如表72-4所示。

表72-4 到厂原料费计算表

序 号	项 目	数 量	备 注
1	年金精矿量/t	66000	干量
2	金精矿品位		
	金精矿含金/$g \cdot t^{-1}$	50	
	金精矿含银/$g \cdot t^{-1}$	125	
	金精矿含铜/%	2.65	
	金精矿含硫/%	35	
3	金属量		
	金精矿含金/ kg	3300	
	金精矿含银/ kg	8250	
	金精矿含铜/ t	1749	
	金精矿含硫/ t	23100	
4	单价		
	金精矿含金/元·kg^{-1}	82108.743	含税
	金精矿含银/元·kg^{-1}	500	含税
	金精矿含铜/元·t^{-1}	8000	含税
	金精矿含硫/元·t^{-1}	50	含税
5	价值		
	金精矿含金/万元	27096	
	金精矿含银/万元	412.8	
	金精矿含铜/万元	1399	
	金精矿含硫/万元	116	
	合计	29023	
6	运输费/元·t^{-1}	200	
	年运费/万元	1320	
7	到厂原料费/万元	30343	
	平均吨精矿/元·t^{-1}	4597	

72.3.1.3 成本计算其他依据

成本计算的其他依据有:

(1) 生产消耗以工艺设计指标为主要依据。

(2) 职工平均年工资福利水平为15000元,职工福利费为工资的14%。

(3) 固定资产折旧采用平均年限法,房屋建筑按25 a,机器设备按10 a,其他15 a。净残值率5%,修理费率4%。

(4) 辅助材料、燃料、动力的价格,按当地类似企业的现行到厂价确定。

(5) 销售费用按销售收入的1.0%计。

(6) 本项目的产品有黄金、白银、电铜、硫酸和氰化渣。按现行税法,黄金产品免缴增值税,而且黄金的产品产值占本项目所有产品产值的80%以上,所以生产成本按含税价格计算。

其他不足资料由设计者参照类似项目主观拟订。

72.3.2 主要车间成本和总成本费用

焙烧、湿法冶炼和硫酸车间的制造成本见表72-5、表72-6和表72-7,达产年的平均总成本费用见表72-8。表中价格均为不含税价。

表72-5 焙烧车间制造成本估算表

序号	项 目	单 位	单 耗	单价/元	单位成本/元	总 用 量	总成本/万元
1	原料				4597		30343
1.1	金精矿含金	kg	0.05	82108.74	4105	3300	27096
1.2	金精矿含银	kg	0.13	500.35	63	8250	413
1.3	金精矿含铜	t	0.03	8000.00	212	1749	1399
1.4	金精矿含硫	t	0.35	50.00	18	23100	116
1.5	运输费	t	1.00	200.00	200	66000	1320
2	辅助材料				4		23.2
2.1	耐火材料	t	0.002	2200.00	3	100	22.0
2.2	其他				0		1.2
3	燃料				6		38.9
3.1	柴油	t	0.00	3500.00	5	100	35.0
3.2	其他				1		3.9
4	动力				91		600.3
4.1	电	kW·h	138.61	0.60	83	9148040	548.9
4.2	水	t	5.89	0.55	3	388500	21.4
4.3							
4.4	其他				5		30.0
5	生产人员工资及福利			17100	23	87	148.8
6	制造费用				79		521.9
6.1	管理人员工资及福利			17100	1	5	8.6
6.2	修理费				33		219.3
6.3	折旧费				33		215.7
6.4	其他费用				12		78.3
7	制造成本				4799		31676.4
8	直接成本				4720		31154.5
	其中:加工费				196		1294.10
9	处理金精矿	t				66000	

表72-6 湿法冶炼车间制造成本估算表

序 号	项 目	单 位	单 耗	单价/元	单位成本/元	总 用 量	总成本/万元
1	原料						
2	辅助材料				116.96		771.9
2.1	碳酸氢铵(工业纯)	t	0.03	500.00	12.50	1650	82.5
2.2	LIX984	kg	0.11	137.00	15.07	7260	99.5
2.3	260号煤油	kg	0.55	4.40	2.42	36300	16.0
2.4	硫脲/kg		0.00	12.00	0.01	44	0.1
2.5	Pb-Ca-Zn 阳极	kg		6.60			
2.6	氢氧化钠	t	0.00	2500.00	10.00	264	66.0
2.7	氰化钠	t	0.01	7000.00	38.50	363	254.1
2.8	锌粉	kg	1.25	14.00	17.50	82500	115.5
2.9	醋酸铅	kg	0.03	10.00	0.30	1980	2.0
2.10	硫酸钴	kg	0.00	80.00		1	0.0
2.11	化学纯硝酸	kg	0.09	2.20		5610	1.2
2.12	工业盐酸	t	0.01	600.00		858	51.5
2.13	工业硫酸	t	0.02	400.00		1122	44.9
2.14	硼砂	kg	0.01	3.00		561	0.2
2.15	其他				5.85		38.6
3	燃料						
3.1	柴油	t					
3.2	其他						
4	动力				64.82		427.8
4.1	电	kW·h	98.89	0.60	59.33	6526800	391.6
4.2	水	t	1.35	0.55	0.74	88900	4.9
4.3	蒸汽	t	0.03	60.00	1.50	1650	9.9
4.4	其他				3.24		21.4
5	生产人员工资及福利			17100	52.85	204	348.8
6	制造费用				64.25		424.0
6.1	管理人员工资及福利			17100	2.59	10	17.1
6.2	修理费				24.60		162.4
6.3	折旧费				24.20		159.7
6.4	其他费用				12.85		84.8
7	制造成本				298.88		1972.6
8	直接成本				234.63		1548.6
9	处理金精矿量/t					66000	

表72-7 制酸车间制造成本估算表

序 号	项 目	单 位	单 耗	单价/元	单位成本/元	总 用 量	总成本/万元
1	原料				21		115.50
1.1	金精矿含硫	t	0.43	50.00	21	23100	115.50
1.2	其他	t					
2	辅助材料				4		20.9
2.1	触媒	L	0.15	22.00	3	8077	17.8

续表 72-7

序 号	项 目	单 位	单 耗	单价/元	单位成本/元	总 用 量	总成本/万元
2.2	聚丙烯酰胺	kg	0.02	20.00	0	960	1.9
2.3	石灰	t	0.00	240.00	0	8.4	0.2
2.4	石灰石						
2.5	其他						1.0
3	动力				87		467.2
3.1	电	kW·h	134	0.60	81	7237524	434.3
3.2	水	t	3.22	0.55	2	173520	9.5
3.3	其他				4		23.4
4	生产人员工资及福利		0.00	17100	11	34	58.1
5	制造费用				97		522.2
5.1	管理人员工资及福利			17100	1	2	3.4
5.2	修理费				39		208.9
5.3	折旧费				38		205.5
5.4	其他费用				19		104.4
6	制造成本				220		1183.9
7	直接成本				123		661.7
8	产品产量	t				53845	

表 72-8 达产年平均总成本费用估算表 （万元）

序 号	项 目	生产期合计	达产 17 年平均	费用比例/%	备 注
1	原材料费	540112	30343.4	85.27	
2	辅助材料费	14617	821.2	2.31	
3	燃料费	692	38.9	0.11	
4	动力费	29451	1654.6	4.65	
5	备品备件费	4252	236.2	0.66	
6	工资及福利费	15390	855.0	2.40	
7	折旧费	10457	580.9	1.63	
8	摊销费	1261	66.8	0.19	
9	外委修理费	6378	354.4	1.00	
10	利息支出				
11	其他费用	11275	632.3	1.78	
12	总成本费用	633887	35583.6	100.00	
12.1	固定成本费用	44901	2495	7.01	
12.2	可变成本费用	588986	33089	92.99	
13	经营成本	622169	34935.9	98.18	
14	进项税	70185			
15	含税总成本	704072			

72.4 财务分析

72.4.1 产品产量、销售收入、税金和利润

本项目的销售产品有金锭、银锭、电铜、硫酸、粗三氧化二砷和氰化渣。按现行税法，销

售黄金产品免缴增值税,而且黄金的产品产值占本项目所有产品产值的80%以上,所以产品销售收入均按含税价格计算。

72.4.1.1 产品、产量及销售收入

年处理66000 t含砷金精矿,可产出金锭(Au99.9%)3086 kg,银锭4349 kg,一级电铜1436 t,硫酸53845 t。还副产粗三氧化二砷3983 t,氰化渣51810 t。产品的含税价格和按含税计算的达产年销售收入见表72-9。

表72-9 产品产量及含税销售收入计算表

序号	项 目	产品产量	单价/元	达产年收入/万元	生产期合计/万元
1	销售收入合计/万元			38511	685495
	金锭(99.9%)/kg	3086	104072	32111	571583
	银锭(99.9%)/kg	4349	1334	580	10330
	电铜(99.95%)/t	1436	23000	3303	58796
	硫酸(折100%)/t	53845	360	1938	34504
	粗三氧化二砷/t	3983	800	319	5672
	氰化渣/t	51810	50	259	4611
2	销项税			5588	99462

72.4.1.2 损益计算

计算说明:

(1) 销项税税率17%,进项税税率13%~17%。

(2) 城市建设维护税税率5%,教育费附加费费率3%。

(3) 本项目符合《当前国家重点鼓励发展的产业、产品和技术目录(2000年修订)》关于有色金属的第六款的要求和渭南市地方税务局的规定,所得税税率减按15%计。

(4) 盈余公益金按税后利润的5%计,盈余公积金按10%计。

(5) 由于本项目是按含税价格计算的,销售税金及附加包括了应纳增值税、城市维护建设税和教育费附加。现行税法黄金免缴增值税,而黄金的产值又占总产值的80%以上,所以在损益表的销售税金及附加按总销售税金及附加的20%计。

销售税金及附加统计见表72-10。

企业达产年平均的损益情况见表72-11。

表72-10 销售税金及附加统计表 (万元)

序 号	项 目	生产期合计	第1年	第2年	第3年	第4年~第20年中每年
	生产负荷/%				80	100
1	增值税	29277			1299	1646
1.1	销项税	99462			4470	5588
1.2	进项税	70185			3171	3942
2	营业税					
3	城市维护建设税	1464			65	82
4	教育费附加	878			39	49
5	销售税金及附加(20%)	6324			281	355

表 72-11 企业达产年平均的损益表 (万元)

序 号	项 目	生产期合计	达产年平均	备 注
1	销售收入	685495	38511.0	
2	销售税金及附加	6324	355.5	
3	总成本费用	633887	35583.6	
4	营业外支出			
5	利润总额	45285	2571.9	
6	弥补以前年度亏损			
7	应纳税所得额	45285	2571.9	
8	所得税	6793	386	
9	税后利润	38492	2186.1	
9.1	盈余公积金	3849	218.6	
9.2	公益金	1925	109.3	
9.3	应付利润	32718	1858.2	

72.4.2 盈利能力

盈利能力动态评价指标有财务内部收益率和净现值;静态评价指标有投资回收期、投资利润率、销售利润率等。

财务内部收益率、净现值、投资回收期是通过现金流量表计算的。盈利能力指标见表 72-12。

表 72-12 项目盈利能力指标表

序 号	项 目	指 标	备 注
1	全投资内部收益率/%	14.80	
2	投资回收期/a	8.29	含 2 年基建期
3	全投资净现值(i=8%)/万元	8042	
4	投资利润率/%	15.64	
5	投资利税率/%	17.80	
6	销售利润率/%	6.68	

72.4.3 不确定性分析

72.4.3.1 盈亏平衡分析

达产年份平均:销售收入 38511 万元;总成本 35584 万元;经营成本 34936 万元;可变成本 33089 万元;固定成本 2495 万元;销售税金 355 万元。

根据以上数据计算的盈亏平衡点,按生产能力计算为 49.24%,按处理金精矿量计为 32496 t/a。盈亏平衡能力较强。

72.4.3.2 敏感性分析

以项目的财务内部收益率、投资回收期等指标为衡量指标,分析当销售收入、建设投资或经营成本等因素发生变化时,衡量指标对其产生的敏感性。分析计算见表 72-13。从表中可以看出:

（1）各变量因素以销售收入最为敏感，其余依次为价差、经营成本、建设投资。价差变化5%，财务内部收益率波动1.47个百分点；经营成本变化5%，财务内部收益率波动1.18个百分点；投资变化5%，财务内部收益率波动0.77个百分点。

（2）本项目黄金是主要因素，金价变化不仅影响销售收入，原料费也随着变化（见表72-14）。假定其他因素不变，对不同的黄金价格，其对应的财务内部收益率和投资回收期等指标进行了测算，以供决策参考。

表72-13 敏感性分析表

变化因素	变化率/%	内部收益率/%	投资回收期/a	贷款偿还年限/a
		14.80	8.29	
销售收入	-15	#DIV/0!	投资不能回收	
	-10	#DIV/0!	投资不能回收	
	-5	4.51	16.87	
	0	14.80	8.29	
	5	23.74	6.14	
	10	32.00	5.11	
	15	39.79	4.51	
经营成本①	-15	18.31	7.23	
	-10	17.15	7.54	
	-5	15.98	7.90	
	0	14.80	8.29	
	5	13.60	8.74	
	10	12.39	9.27	
	15	11.16	9.87	
建设投资	-15	17.28	7.58	
	-10	16.40	7.81	
	-5	15.57	8.05	
	0	14.80	8.29	
	5	14.07	8.53	
	10	13.39	8.78	
	15	12.75	9.03	
差价②	-15	10.17	10.33	
	-10	11.79	9.49	
	-5	13.33	8.83	
	0	14.80	8.29	
	5	16.21	7.84	
	10	17.56	7.47	
	15	18.87	7.15	

①不包括原料费；②价差的变化指原料和产品的价格同比例变化之差。

表 72-14　金价对评价指标的影响分析

变化因素	模拟金价	内部收益率/%	投资回收期/a	贷款偿还年限/a
基准金价 390 美元/盎司		14.80	8.29	0.00
	340	12.58	9.12	0.00
	350	13.04	8.93	0.00
	360	13.49	8.75	0.00
	370	13.93	8.59	0.00
	375	14.15	8.51	0.00
	380	14.37	8.44	0.00
	385	14.58	8.36	0.00
	390	14.80	8.29	0.00
	400	15.22	8.16	0.00

72.4.4　综合评价

72.4.4.1　认识和看法

通过对本项目的现场调查和反复测算研究,形成以下一些初步的认识和看法:

(1) 中国含砷等难处理金矿虽然储量较多,但由于冶炼处理技术尚不成熟而未得以大量开发。本项目针对含砷金矿而引进专门技术建设冶炼厂,不仅能提高中国的黄金产能,相信还将会促进含砷金矿的开发。

(2) 厂区外部交通条件和当地的社会经济协作条件较好,有利于项目建设;矿区水电条件基本可以满足冶炼厂建设和生产的需要。

(3) 厂区为湿陷性黄土地区,堆放浸出尾矿的库址选择有一定的难度。

72.4.4.2　初步测算的经济效益情况

(1) 按 200 t/d 生产规模计,年处理金精矿 6.6 万吨,可产出黄金 3086 kg,白银4349 kg,电铜 1436 t,硫酸 5.4 万吨,还有粗三氧化二砷 3983 t,氰化渣 51810 t,均有市场。按含税价计算的销售收入达 3.8 亿多元。其中黄金的产值占 80% 以上。

(2) 项目总投资 16446 万元,其中建设投资 11037 万元,流动资金 5409 万元。

(3) 年利润总额 2572 万元,财务内部收益率 14.83%,投资回收期 8.29 a。详见综合技术经济指标表(表 72-15)。

72.4.4.3　结论和建议

(1) 结论:经济测算所使用的产品价格、金精矿价格、生产材料价格等均在合理范围之内,所以测算结果有一定可信度。从各项衡量指标看,经济上是合理的,应该积极开展下一步工作。

(2) 建议:由于本项目的产品市场不构成问题,而金精矿的采购和持续稳定供应是关键,还需要进行大量的工作。

在投资前再进行一番调查,以确定金精矿的可靠供应点和金精矿的成分范围,能获得供矿意向最好。

进一步落实其他建设条件和环保要求。以便更好地进行下一步设计工作和投资建设。

表72-15 综合技术经济指标 （金价:390美元/盎司）

序 号	指标名称	数 量	备 注
	设计规模		
1	处理金精矿能力/t·d^{-1}	200	
2	产品产量		原料到产品各元素的总回收率
	金锭(99.9%)/kg·a^{-1}	3085.5	93.4%
	银锭(99.9%)/kg·a^{-1}	4349.4	52.7%
	电铜(99.95%)/kg·a^{-1}	1436.2	82.07%
	硫酸(折100%)/t·a^{-1}	53845	76.11%
	粗三氧化二砷/t·a^{-1}	3983	91.44%
	氰化渣/t·a^{-1}	51810	
3	年工作天数/d	330	
4	主要原辅材料消耗		
4.1	原料:金精矿/t·a^{-1}	66000	
	金精矿含金/kg·a^{-1}	3300	50 g/t
	金精矿含银/kg·a^{-1}	8250	125 g/t
	金精矿含铜/t·a^{-1}	1749	2.65%
	金精矿含硫/t·a^{-1}	23100	35.00%
4.2	辅助材料		
	耐火材料/t·a^{-1}	100	
	碳酸氢铵(工业纯)/t·a^{-1}	1650	
	LIX984/kg·a^{-1}	7260	
	260号煤油/kg·a^{-1}	36300	
	硫脲/kg·a^{-1}	44	
	氢氧化钠/t·a^{-1}	264	
	氰化钠/t·a^{-1}	363	
	锌粉/g·a^{-1}	82500	
	醋酸铅/kg·a^{-1}	1980	
	硫酸钴/kg·a^{-1}	1	
	化学纯硝酸/kg·a^{-1}	5610	
	工业盐酸/t·a^{-1}	858	
	工业硫酸/t·a^{-1}	1122	
	硼砂/kg·a^{-1}	561	
	触媒/L·a^{-1}	8077	
5	供水		
	总用量/m^3·d^{-1}	38490	
	其中:新水/m^3·d^{-1}	2153	
	回水/m^3·d^{-1}	648	
	循环水/m^3·d^{-1}	35689	
6	供电		
	安装功率/kW	7602	
	用电计算功率/kW	4917	
	用电量/kW·h·a^{-1}	25400000	

续表 72-15

序 号	指标名称	数 量	备 注
7	外部运输及总图		
	年运输量/t	188000	
	其中:运入量/ t	78000	
	运出量/t	110000	
	厂区占地面积/ha	9.02	其中原有 3.87 ha,新征 5.15 ha
	建构筑物占地面积/m^2	19786	新增 15601,原有 9125,拆除 4940
	建筑体积/m^3		
	绿地面积/m^2	27100	其中原有 8100 m^2
	建筑系数/%	22.4	包括露天堆场 400 m^2
	绿地率/%	30	
	土石方工程量	150000	
	其中:填方/m^3	150000	
	挖方/m^3		
8	劳动及工资		
	在册职工人数/人	500	
	其中:生产人员/人	435	
	工资总额/万元·a^{-1}	750	
	劳动生产率		
	全员产值劳动生产率/万元·(人·a)$^{-1}$	77.02	
	全员利润劳动生产率/万元·(人·a)$^{-1}$	4.37	税后利润
9	投资		
	总投资/万元	16446	
	其中:新增建设投资/万元	11037	
	建设期利息/万元		
	流动资金/万元	5409	
	资金来源		
	自有资金/万元	16446	
10	成本费用		含税
	总成本费用/万元·a^{-1}	35584	
	经营成本/万元·a^{-1}	34936	
11	销售收入、税金及利润		
	销售收入/万元·a^{-1}	38511	含税
	增值税/万元·a^{-1}	1646	
	销售税金及附加/万元·a^{-1}	355	黄金免缴,其余产品按 20% 计
	利润总额/万元·a^{-1}	2572	
	所得税/万元·a^{-1}	386	
	税后利润/万元·a^{-1}	2186	
12	经济效益指标		
	全投资内部收益率/%	14.80	
	投资回收期/a	8.29	含 2 年基建期
	全投资净现值(i=8%)/万元	8042	
	投资利润率/%	15.64	
	投资利税率/%	17.80	
	销售利润率/%	6.68	

73

案例5　阳极泥处理工程技术方案

73.1　概述

本案例特点有2个:即阳极泥计价和工艺方案。

该案例为多个电解厂家的阳极泥集中处理的案例。各厂家合计电解铜生产能力为50万吨,年产阳极泥将近2350 t,平均每吨电铜产泥率0.47%。本案例提供了两个技术方案。一是火法与湿法联合处理技术方案(联合方案),另一为全湿法方案(全湿方案)。

73.2　各技术方案建设投资估算

根据类似工程技术资料估算,联合方案建设投资为4700万元,全湿方案为4950万元。其建设方案建设投资估算见表73-1。全部建设投资暂按自筹筹集。

表73-1　建设方案建设投资估算表

序号	联合方案工程和费用/万元		全湿方案工程和费用/万元	
一	主要生产车间	2543	主要生产车间	3515
1	预处理	83	预处理	83
2	加压氨浸	711	加压氨浸	711
3	卡尔多熔炼	885	氯化浸出	1264
4	银电解	790	金电解	37
5	金回收	37	氨浸	643
6	硫酸铜	37	银电解	740
			硫酸铜	37
二	辅助生产车间	295	辅助生产车间	90
	制氧站	255	制氧站	50
	废水处理	40	废水处理	40
三	公用系统工程	150	公用系统工程	150
四	行政福利及生活服务	150	行政福利及生活服务	150
	小计	3138	小计	3905
五	其他费用	800.00	其他费用	400.00
	以上合计	4088	以上合计	4305
六	预备费	613.2	预备费	645.75
	总计	4701.2	总计	4950.75

73.3　经济效益分析

按独立建厂独立经营和经济核算的原则测算项目的经济效益。

73.3.1　成本

为客观反映各家阳极泥的品质，所有阳极泥均视作外购原料。价格参照日本购买“阳极泥协议”的有关条款：计价金属，金按阳极泥含金量的98.5%，银按阳极泥含银量的98.0%计价；处理费为每干吨阳极泥580美元；精炼费，金按每盎司4美元，银按每盎司0.3美元。以上条件为日本到岸。根据以上条件，国际市场金价达到280美元/盎司，银价4.5美元/盎司时，再考虑一定的销售费用，销售每吨阳极泥净收入为34.4万元。以此作为阳极泥的原料价。

其他消耗材料、燃料、动力和人工费用参照当地水平。

估算的年经营成本费用，联合方案为85011万元，其中加工费4157万元，平均每吨阳极泥1.77万元。全湿方案为85063万元，其中加工费为4209万元，平均每吨阳极泥1.79万元。总成本费用估算见表73-2。测算的加工费与日本“阳极泥协议”扣除费用有可比性。

表73-2　总成本费用估算表　（万元）

序号	项　目	联合方案	全湿方案	序号	项　目	联合方案	全湿方案
	生产负荷/%	100	100	9	外委修理费	113	119
1	原材料费	80854	80854	10	利息支出	790	1216
2	辅助材料费	338	553	11	其他费用	3173	3157
3	燃料费	100		12	总成本费用	86097	86579
4	动力费	192	194	12.1	固定成本费用	3035	3410
5	备品备件费	75	79	12.2	可变成本费用	83062	83170
6	工资及福利费	166	108	13	经营成本	85011	85063
7	折旧费	241	270		盈亏平衡点	23.6%	27.7%
8	摊销费	55	30				

73.3.2　收入和利润

产品价格：金价280美元/盎司，折合7444.7万元/t；银价4.5美元/盎司，折合14.47万元/t；硒3.4美元/磅，折合6.2万元/t；碲5美元/磅，折合9.1万元/t；硫酸铜含铜15000元/t；铂钯平均135000元/kg。

按以上价格计算的销售收入和利润见表73-3。

表73-3　主要技术经济指标表

序　号	指　　标	联合法	全湿法	备　注
1	年处理阳极泥/$t \cdot a^{-1}$	2350	2350	
	产品产量			质量品位
1.1	金/$t \cdot a^{-1}$	9.61	9.56	大于等于99.99%
1.2	银/$t \cdot a^{-1}$	207	206	大于等于99.95%
1.3	硫酸铜含铜/$t \cdot a^{-1}$	479	442	硫酸铜96%
1.4	硒/$t \cdot a^{-1}$	123	123	90%

续表73-3

序 号	指 标	联合法	全湿法	备 注
1.5	碲/t·a^{-1}	22	22	90%
1.6	铂钯/t·a^{-1}	0.05	0.05	99.95%
1.7	年工作天数/d	300		
2	主要原辅材料消耗		300	
2.1	原料			
2.1.1	阳极泥/t·a^{-1}	2350	2350	
7	投资			
7.1	总投资/万元	25954	37669	
	其中:新增建设投资/万元	4701	4951	
	流动资金/万元	21253	32718	
8.1	总成本费用/万元·a^{-1}	86095	86576	
8.2	经营成本/万元·a^{-1}	85011	85063	
9.1	销售收入/万元·a^{-1}	98663	98077	
9.4	利润总额/万元·a^{-1}	9852	8899	
9.5	所得税/万元·a^{-1}	3251	2937	
9.6	税后利润/万元·a^{-1}	6601	5962	
10.1	全投资内部收益率/%	35.30	22.49	
10.2	投资回收期/a	4.83	6.55	
10.3	全投资净现值(i=8%)/万元	40435	32665	
10.5	投资利润率/%	37.96		
10.6	投资利税率/%	48.42		

73.3.3 效益指标

按建设期1 a,生产经营期15 a计:

全投资内部收益率:联合方案为35.3%,全湿方案为22.9%。

投资回收期:联合方案为4.83 a,全湿方案为6.55 a。

项目损益见表73-4,敏感性分析见表73-5。

表73-4 项目损益表 (万元)

序 号	项 目	联合方案	全湿方案
	生产负荷	100%	100%
1	销售收入	98663	98077
2	销售税金及附加	2716	2602
3	总成本费用	86097	86579
4	利润总额	9851	8895
5	应纳税所得额	9851	8895
6	所得税	3251	2936
7	税后利润	6600	5960

表 73-5 敏感性分析表

变化因素和变化率		联合方案		全湿方案	
变化因素	变化率/%	内部收益率/%	投资回收期/a	内部收益率/%	投资回收期/a
销售收入		35.30	4.83	22.49	6.55
	-15	—	0.00	—	0.00
	-10	8.46	13.30	5.24	15.28
	-5	21.08	6.75	13.49	9.48
	0	35.30	4.83	22.49	6.55
	5	51.51	3.92	32.45	5.17
	10	69.92	3.38	43.58	4.36
	15	90.57	3.02	56.02	3.84
经营成本	-15	37.84	4.64	24.09	6.25
	-10	36.98	4.70	23.55	6.35
	-5	36.14	4.77	23.02	6.45
	0	35.30	4.83	22.49	6.55
	5	34.47	4.90	21.96	6.66
	10	33.65	4.98	21.44	6.77
	15	32.84	5.05	20.93	6.88
建设投资	-15	37.00	4.74	23.20	6.45
	-10	36.41	4.77	22.96	6.48
	-5	35.84	4.80	22.72	6.52
	0	35.30	4.83	22.49	6.55
	5	34.77	4.86	22.26	6.59
	10	34.26	4.90	22.04	6.62
	15	33.77	4.93	21.82	6.66

73.4 综合评价

两方案的阳极泥处理工艺均已成熟,只是在环保方面或有价金属回收方面有一定差别。本报告提供的两个工艺方案,在技术上都是可行的。

粗略测算,两个方案在经济上均优于向日本直接出售阳极泥。将向日本出售阳极泥的净收入视作原料费,自行投资建厂,收益率大于22%。

联合方案略优于全湿法方案。但联合法需部分引进国外技术。

74

案例6　铅阳极泥提金

74.1　概述

本案例应用于铅阳极泥处理车间(或称贵金属车间),是新建设铅冶炼厂的车间之一,其特点是:

(1) 阳极泥车间是冶炼厂的有机组成部分。

(2) 只处理本厂生产系统所产阳极泥。

(3) 本车间的供水供电等公用和辅助服务都可利用全厂的设施,不必单建。

(4) 定员也只限于本车间需要的人员,工作制度一般与主工艺保持一致。

(5) 阳极泥的成分与冶炼厂的来料性质有关。

(6) 考虑阳极泥车间生产成本时,一般不计原料费,只计算其车间加工成本。

本案例年处理8万吨铅精矿,在生产电铅过程中,产生阳极泥1800多吨,产率约2.25%。

74.2　生产组织和定员

铅冶炼厂生产组织和管理机构采用厂和车间二级管理,厂部设管理职能处室,生产系统设车间、工段和班组。阳极泥处理设为贵金属车间和主生产系统生产制度一致,为连续工作制。年有效生产天数330 d,每天3班,每班8 h。生产系统工作制度见表74-1。

全厂在册职工人数为792人,其中贵金属车间为44人:包括生产人员38人,管理和工程技术人员6人。各生产部门的劳动定员见表74-2。

表74-1　生产系统工作制度表

序号	部　　门	年生产天数/d	每天班数/班	班工作时数/h
1	原料及备料系统	330	3	8
2	铅火法熔炼系统	330	4	6
3	铜浮渣处理系统	210	3	8
4	铅电解及贵金属系统	330	3	8
5	制酸系统	330	3	8

表74-2　部门劳动定员表

序号	生 产 单 位	在册职工人数/人	其　中	
			生 产 人 员	管理及技术人员
1	精矿仓及备料车间	45	40	5
2	氧气底吹熔炼车间	106	100	6
3	鼓风炉及烟化炉车间	173	165	8
4	火法精炼车间	69	64	5

续表74-2

序号	生产单位	在册职工人数/人	其中	
			生产人员	管理及技术人员
5	铅电解车间	56	50	6
6	贵金属车间	44	38	6
7	制酸车间	53	47	6
8	动力车间	87	80	7
9	综合维修车间	36	32	4
10	化验检测室	13	12	1
11	厂部	110	20	90
	全厂合计	792	648	144

74.3 投资

贵金属车间的建设投资和其相应的流动资金难以准确剥离,暂不列。

74.4 成本与费用

此类阳极泥车间一般以处理本厂所产阳极泥为主,生产原料铅精矿的价格参照目前市场确定。精矿含铅8800元/t(含增值税),精矿含银2106元/kg(含增值税),精矿含金98400元/kg。达产年份的原料费用计算见表74-3。

表74-3 原料费用计算表

原料名称	不含税价格	年用量	费用/万元
铅精矿含铅(60%)/元·t^{-1}	7787.6	82333.8	64118.36
铅精矿含银(2000 g/t)/元·kg^{-1}	1863.7	274446	51148.96
铅精矿含金(4.13 g/t)/元·kg^{-1}	98400.0	566.7	5576.63
原料费合计			120843.95

对于生产用燃料、材料,当地有的均在当地采购,当地没有的由外地购进(价格中均考虑了运输费用)。水及电均当地解决。

阳极泥处理成本计算见表74-4,技术经济指标见表74-5。

表74-4 阳极泥处理成本计算表

序号	项目	单位	单消	单价/元	单位成本/元	总用量	总成本/万元
1	辅助材料费						
	盐酸	t	2.10	735.04	1543.59	3847.8	282.83
	氢氧化钠	t	0.30	1965.81	589.74	549.7	108.06
	二氧化硫	t	0.20	2649.57	529.91	366.5	97.10
	亚硫酸氢钠	t	0.01	2136.75	29.91	25.7	5.48
	硝酸	t	0.01	1709.40	23.93	25.7	4.38
	碳酸钠	t	0.84	1367.52	1148.72	1539.1	210.48
	碳酸钙	t	0.23	512.82	117.95	421.4	21.61

续表74-4

序号	项 目	单 位	单 消	单价/元	单位成本/元	总 用 量	总成本/万元
	液氯	t	0.30	2564.10	769.23	549.7	140.95
	碳酸氢钠	t	0.16	1025.64	158.97	284.0	29.13
	轻柴油	t	0.10	3418.80	348.72	186.9	63.90
	其他				545.77		100.00
	小计				5806.46		1063.92
2	动力费						
	电	kW·h	2147.03	0.43	917.53	3934000	168.12
	水(新水)	m^3	11.71	2.39	27.97	21450	5.13
	蒸汽(自产)	t	0.40			733	
	小计				945.50		173.24
3	工资及福利基金			18000	2881.62	38.0	528.00
4	制造费用						
	修理费				793.85		145.46
	折旧费				1100.87		201.71
	其他				473.68		86.79
	小计				2368.40		433.96
5	加工成本合计				12001.99		2199.12
6	阳极泥处理量	t				1832.3	

表74-5 技术经济指标表

序号	指 标	数 量	备 注
1	设计规模		
	电铅/$t \cdot a^{-1}$	80000.0	
2	主要产品产量		
	电铅(99.9%)/$t \cdot a^{-1}$	80000.0	
	银锭(99.95%)/$kg \cdot a^{-1}$	262160.0	
	金锭(99.99%)/$kg \cdot a^{-1}$	544.6	
	铅锌烟尘(锌61.62%)/$t \cdot a^{-1}$	6402.0	
	硫酸(100%)/$t \cdot a^{-1}$	66635.0	
3	主要生产工艺技术指标		
	金属回收率		精矿到粗铅
	Pb/%	98.51	
	Ag/%	99.0	
	Au/%	99.0	
	Cu/%	90.0	
	S/%	95.41	

续表74-5

序号	指　标	数　量	备　注
4	铅电解系统		
	铅阳极板量/$t \cdot a^{-1}$	83286.0	含铅98.5%
	槽电压/V	0.35~0.45	
	阴极电流效率/%	95.00	
	残极率/%	45.00	
	阳极泥率/%	2.50	
	主要金属回收率		
	Pb/%	99.00	阳极板到阴极铅
	Ag/%	99.50	阳极板到阳极泥
	Au/%	99.50	阳极板到阳极泥
5	贵金属系统		
	阳极泥处理量/$t \cdot a^{-1}$	1832.30	
	主要金属回收率		
	Ag/%	97.45	
	Au/%	98.00	
6	原料主要成分品位		
	Pb/%	60.0	
	Zn/%	5.0	
	Ag/$g \cdot t^{-1}$	5000.0	
	Au/$g \cdot t^{-1}$	4.13	
	Cu/%	1.0	
	S/%	17.0	

75

案例7　含金废石堆浸项目

75.1　概述

本案例是利用含金废石通过堆浸以回收其中黄金的项目。堆浸后的废石在当地还可用于填沟造地，植树造林，改善环境。

含金废石的开采、运输、筑堆等作业拟利用当地社会力量承包，本项目不计其投资。

喷淋、吸附、解吸、炼金以及其他辅助作业等属本项目经营范围。

设计年堆浸含金废石60万吨，年产黄金5000两（折合156.25 kg）。

75.2　劳动组织和劳动生产率

受当地气候影响，堆浸作业只能季节性生产，避开冰冻期，每年约可生产7个月，年生产时间200d，每天3班，每班8 h。估算需人员100人，其中生产工人78人，管理人员22人。工资水平按15000元/（人·a）。职工福利基金按工资的14%计提，工资福利水平与该地区类似企业工资福利水平相当。人员构成见表75-1。

表75-1　定员构成表

序号	项　　目	在册人数/人	其　中	
			生产工人	管理服务
1	堆浸车间	60	55	5
2	提金车间	15	13	2
3	厂　部	25	10	15
	合　计	100	78	22

达到生产规模的全员劳动生产率指标见表75-2。

表75-2　全员劳动生产率指标

序号	项　　目	单　　位	数　　量
1	按堆浸含金废石计算	$t\cdot(人\cdot d)^{-1}$	30
		$t\cdot(人\cdot a)^{-1}$	6000
2	按黄金产量计算	$g\cdot(人\cdot d)^{-1}$	7.8
		$g\cdot(人\cdot a)^{-1}$	1563

75.3　建设投资

建设投资内容包括堆浸场场地准备和喷淋、吸附、解吸、提金及公用和辅助等设施的工程

费用,也包括其他费用和工程预备费等。估算的建设投资为220万元。投资构成见表75-3和表75-4。

表75-3 按费用性质划分投资表

项目名称	建筑工程	设 备	安装工程	其他费用	总价值
金额/万元	19.8	118.3	7.1	74.5	219.7
比例/%	9.0	53.8	3.2	33.9	100.0

表75-4 按工程估算投资表

序号	工程和费用名称	价值/万元				
		建筑工程	设 备	安装工程	其他费用	总价值
一	工程费用					
1	堆浸车间	8.2	40.9	2.5		51.6
2	提金车间	11.6	77.3	4.6		93.6
	工程费用合计	19.8	118.3	7.1		145.2
二	其他费用				62.1	62.1
三	工程预备费				12.4	12.4
	估算总投资	19.8	118.3	7.1	74.5	219.7

75.4 流动资金估算

按成本要素分项估算的流动资金217万元,见表75-5。

表75-5 流动资金估算表 (万元)

序 号	项 目	周转天数/d	周转次数/次	计算年数		
				2	3	4~12
	生产负荷			84%	100%	100%
1	流动资产			249	284	284
1.1	应收账款	20	18	55	63	63
1.2	存货			167	192	192
1.2.1	原辅材料	30	12	38	44	44
1.2.2	燃料	60	6			
1.2.3	在产品	30	12	100	115	115
1.2.4	产成品	10	36	28	32	32
1.2.5	备品备件	90	4	2	2	2
1.3	现金	20	18	27	29	29
2	流动负债			56	67	67
2.1	应付账款	30	12	56	67	67
3	流动资金			193	217	217
4	流动资金本年增加额			193	24	

75.5 项目总投资及资金筹措与使用计划

本项目建设资金和流动资金均为自有资金。资金使用计划见表75-6。

表 75-6 资金筹措及使用计划表

序 号	项 目	合 计	年 数		
			1	2	3
1	总投资	437	220	193	24
1.1	建设投资	220	220		
1.2	流动资金	217		193	24
2	资金来源				
	企业自有资金	437	220	193	24

75.6 生产成本及费用

75.6.1 成本估算依据和说明

成本费用估算包括含金废石的采、运、筑堆的对外承包费用、堆浸和提金费用,以及相应的经营管理费用。

(1) 含金废石外包费用。按业主提供的价格计,每吨含金废石为 8.39 元。

(2) 堆浸和提金的各项消耗,按本可研拟定的工艺流程和指标计。

(3) 堆浸和提金工艺所消耗的材料价格按业主提供的价格计。

(4) 电价按 0.42 元/(kW · h),水价按 1.7 元/m^3。

(5) 职工平均工资按 15000 元/(人 · a),职工福利基金按工资的 14% 计提。

(6) 本项目形成的固定资产按本项目服务年限(11 年)直线折旧,净残值率 5%。固定资产平均维修费率 4%。

(7) 无形及递延资产摊销。本项目形成的无形及递延资产按 10 a 摊销。

(8) 其他费用,包括劳动保护费、工会经费、职工教育经费及相关管理费用,按国家规定的费率计。

75.6.2 生产成本及费用估算

项目建成投产后,年处理含金废石 60 万吨,生产合质金 156.3 kg(折合 5000 两),总成本费用 1001.2 万元。按处理含金废石计单位成本费用为 16.7 元/t,其中含金废石外包费用为 8.39 元/t,堆浸提金制造成本 6.09 元/t。详见表 75-7,总成本及费用见表 75-8。

表 75-7 生产成本及费用(正常年份)

序 号	项 目	单 位	单位消耗	单 价	单位成本	总 用 量	总成本/万元
一	原料费				8.39		503.4
	含金废石外包费用	t	1.00	8.39	8.39	600000	503.4
二	堆浸提金制造成本				6.09		365.2
1	辅助材料	元			3.00		179.99
1.1	塑料布	kg	0.02	10.00	0.17	10200	10.20
1.2	塑料管	kg	0.01	9.00	0.09	6000	5.40
1.3	聚乙烯衬垫	m^2	0.006	15.00	0.09	3600	5.40
1.4	生石灰	kg	6.00	0.08	0.45	3600000	27.00

续表75-7

序 号	项 目	单 位	单位消耗	单 价	单位成本	总 用 量	总成本/万元
1.5	液氯	kg	0.116	2.40	0.28	69600	16.70
1.6	固氰	kg	0.036	12.03	0.43	21600	25.98
1.7	活性炭	kg	0.119	11.50	1.37	71400	82.11
1.8	其他	元			0.12		7.19
2	动力	元			0.30		18.0
2.1	电	kW·h	0.35	0.42	0.15	210000	8.8
2.2	水	t	0.09	1.70	0.15	54000	9.2
3	生产工人工资及福利费	元		15000	1.94	68	116.3
4	制造费用				0.85		50.9
4.1	工资及福利费			15000	0.20	7	12.0
4.2	折旧费	元			0.23		13.6
4.3	修理费	元			0.11		6.3
4.4	其他费用				0.32		19.0
三	管理费用				2.22		133.3
	其中:摊销费	元			0.10		6.2
	合计	元			16.7		1001.9
四	含金废石处理量	t				600000	

表75-8 总成本费用估算表(要素成本法)

序号	项 目	合 计	2	3~11	12
	生产负荷		84%	100%	100%
1	原料费	5459	425.0	503.4	503
2	辅助材料费	1952	152.0	180.0	180
3	燃料及动力费	195	15.2	18.0	18
4	工资及福利费	1881	171.0	171.0	171.0
6	折旧费	150	13.6	13.6	13.6
7	摊销费	62	6.2	6.2	
8	修理费	68	5.3	6.3	6.3
9	其他费用	1121	87.3	103.4	103.4
10	总成本费用	10888	875.5	1001.9	995.7
	其中:固定成本	2093	190.8	190.8	184.6
	可变成本	8795	684.7	811.0	811.0
12	经营成本	10608	850.4	975.7	975.7

75.7 产值和利润

本项目最终产品为合质金(含金99.95%),达产年可生产合质金156.3 kg(折合5000两)。合质金销往当地银行。

产品价格仍按当时中央银行公布价格计,合质金售价70000元/kg,年销售收入1093.8万元。详见表75-9。

黄金企业目前仍执行免缴增值税,所以本报告销售收入和成本费用均按含税价计算,不

再计算销售税金和附加。

损益计算,所得税率为33%。盈余公积金和公益金分别按10%和5%计,详见表75-10。

表75-9 产品产量及销售收入计算表

序号	项 目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	生产负荷			84%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
1	含金废石堆浸量/万吨·a^{-1}	650.7		50.7	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
2	含金废石品位(Au)/g·t^{-1}	0.96		0.96	0.97	0.97	0.98	0.99	0.99	0.99	0.96	0.91	0.91	0.91
3	总回收率/%	27.2		27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2
4	合质金产量/kg	1694.8		132.2	158.6	158.6	159.3	161.1	161.1	161.2	156.7	148.4	148.4	149.3
5	合质金售/元·kg^{-1}			70000	70000	70000	70000	70000	70000	70000	70000	70000	70000	70000
6	销售收入/万元	11864		926	1110	1110	1115	1127	1127	1128	1097	1039	1039	1045

表75-10 损益计算表 (万元)

序号	项 目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	生产负荷			84%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
1	销售收入	11864		926	1110	1110	1115	1127	1127	1128	1097	1039	1039	1045
2	销售税金及附加													
3	总成本费用	10888		876	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	996
4	营业外支出													
5	利润总额	976		50	108	108	113	126	126	126	95	37	37	49
6	弥补以前年度亏损													
7	应纳税所得额	976		50	108	108	113	126	126	126	95	37	37	49
8	所得税	322		17	36	36	37	41	41	42	31	12	12	16
9	税后利润	654		34	72	72	76	84	84	85	64	25	25	33
9.1	盈余公积金	65		3	7	7	8	8	8	8	6	2	2	3
9.2	公益金	33		2	4	4	4	4	4	4	3	1	1	2
9.3	应付利润	556		28	62	62	65	72	72	72	54	21	21	28

75.8 评价指标

静态指标:投资利润率 $=\dfrac{\text{年利润总额}}{\text{项目总投资}}\times 100\% = 22\%$。

投资利税率 $=\dfrac{\text{年利税总额}}{\text{项目总投资}}\times 100\% = 22\%$。

动态指标:全投资财务内部收益率为20.1%。全投资净现值($i=10\%$)为192万元。

75.9 综合评价

本项目有以下特点:一是较好地利用了低品位矿产资源。由于采用堆浸技术使该金矿的含金废石得到利用。二是提供了就业机会,并利用了地区的社会采掘、运输能力。三是利用堆浸尾矿,填沟造地,若干年后可植树造林,改善环境。四是本项目投资少,效益高,投资内部收益率达20.1%。

75.10　综合技术经济指标

含金废石堆浸项目综合技术经济指标见表75-9～表75-12。

表75-11　全部投资现金流量表　（万元）

序号	项　　目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	生产负荷			84%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
1	现金流入	12088		926	1110	1110	1115	1127	1127	1128	1097	1039	1039	1270
1.1	销售收入	11864		926	1110	1110	1115	1127	1127	1128	1097	1039	1039	1045
1.2	回收固定资产余值	8												8
1.3	回收流动资金	217												217
2	现金流出	11399	220	1062	1039	1015	1017	1021	1021	1022	1010	989	989	994
2.1	建设投资	220	220											
2.2	流动资金	217		193	24									
2.3	经营成本	10608		850	976	976	976	976	976	976	976	976	976	976
2.4	销售税金及附加													
2.5	所得税	322		17	36	36	37	41	41	42	31	12	12	16
2.6	公益金	33		2	4	4	4	4	4	4	3	1	1	2
3	净现金流量	689	-220	-136	71	95	98	106	106	107	87	50	50	276
4	累计净现金流量		-220	-356	-285	-190	-91	15	121	227	314	364	413	689
	计算指标													
	内部收益率/%	20.1												
	净现值($i=10\%$)	192												
	投资回收期/a	4.9												

表75-12　综合技术经济指标

序　号	指　　标	数　　量	备　　注
1	地质资源		
1.1	含金废石量/万吨	686.7	
	其中:地表部分/万吨	560.6	
	坑内部分/万吨	126.1	
1.2	金品位/$g \cdot t^{-1}$	0.94	
	其中:地表部分/$g \cdot t^{-1}$	0.81	
	坑内部分/$g \cdot t^{-1}$	1.51	
1.3	金属量/kg	6452	
	其中:地表部分/kg	4546	
	坑内部分/kg	1906	
2	设计利用含金废石量		
2.1	含金废石量/万吨	650.7	
2.2	金品位/$g \cdot t^{-1}$	0.96	
2.3	金属量/kg	6223.0	
3	服务年限/a	11	
4	堆浸及金回收		

续表75-12

序 号	指 标	数 量	备 注
4.1	含金废石堆浸量/万吨·a^{-1}	60	
4.2	含金废石品位 Au/g·t^{-1}	0.96	达产年平均
4.3	总回收率/%	27.22	
	其中:浸出率/%	27.86	
	吸附率/%	99.1	
	解吸电解率/%	99.5	
	炼金率/%	99.1	
4.4	合质金产量/kg	156.3	达产年平均
5	劳动及工资		
5.1	在册职工人数/人	100	
	其中:生产人员/人	78	
5.2	全员劳动生产率/t·(人·a)$^{-1}$	6000	按含金废石量计
6	投资		
6.1	总投资/万元	437	
	其中:建设投资/万元	220	
	建设利息/万元		
	流动资金/万元	217	
6.2	资金来源		
6.2.1	自有资金/万元	437	
	其中:建设投资/万元	220	
	流动资金/万元	217	
7	成本费用		达产年平均
7.1	总成本费用/万元·a^{-1}	1001.2	
	总成本费用/元·t^{-1}	16.7	
7.2	经营成本/万元·a^{-1}	975.7	
	经营成本/元·t^{-1}	16.3	
8	销售收入、税金及利润		达产年平均
8.1	销售收入/万元·a^{-1}	1093.8	
8.2	利润总额/万元·a^{-1}	92.6	
8.3	所得税/万元·a^{-1}	30.5	
8.4	税后利润/万元·a^{-1}	62.1	
9	经济效益指标		重要系数
9.1	全投资内部收益率/%	20.1	建设投资系数:0.2
9.2	投资回收期/a	4.9	流动资金系数:0.2
9.3	全投资净现值(i=10%)/万元	192	成本系数:0.9153
9.4	投资利润率/%	22	劳动系数:0.09 人/万元
9.5	投资利税率/%	22	

案例 8　境外贵金属项目

76.1　概况

本案例为国内某公司与国外某公司合作开发该国铂钯矿的案例。双方股权比例各为50%，开发矿区面积 110 km^2，初探铂金属储量 2600 万盎司。本案例设计年采选矿石 330 万吨，年产海绵铂 4660 kg、海绵钯 4116 kg。

项目的基建期为 3 a，经济评价计算的年限包括建设期为 20 a。项目的综合技术经济指标见表 76-1。

表 76-1　综合技术经济指标表

序　号	指　　标	数　量	备　注
1	地质		
1.1	地质储量	A	B
1.1.1	矿石量/t	33728800	103680000
1.1.2	金属量		
	Pt/kg	75553	221875
	Pd/kg	65097	180403
	Rh/kg	7083	19699
	Au/kg	12480	73613
	Ir/kg	2698	7258
	Ru/kg	5734	14515
	Os/kg	675	2074
	Ni/t	74203	217728
	Cu/t	40475	134784
	Co/t	3373	10368
1.1.3	平均品位		
	Pt/$g \cdot t^{-1}$	2.24	2.14
	Pd/$g \cdot t^{-1}$	1.93	1.74
	Rh/$g \cdot t^{-1}$	0.21	0.19
	Au/$g \cdot t^{-1}$	0.37	0.71
	Ir/$g \cdot t^{-1}$	0.08	0.07
	Ru/$g \cdot t^{-1}$	0.17	0.14
	Os/$g \cdot t^{-1}$	0.02	0.02
	Ni/%	0.22	0.21

续表76-1

序 号	指 标	数 量	备 注
	Cu/%	0.12	0.13
	Co/%	0.01	0.01
1.2	矿体赋存条件		
	矿体长度/m	12000	
	矿体厚度/m	1.52~1.8	
	倾角/(°)	15~25	
	赋存标高/m		
1.3	矿岩物理性质		
	f系数	8~10	
	密度/$t \cdot m^{-3}$	3.17~3.2	
2	采矿		
2.1	设计生产规模/$t \cdot a^{-1}$	3300000	
2.2	开拓方式	斜坡道+斜井	
2.3	采矿方法	全面采矿法	
2.4	基建剥离量/万米^3	46.9	
2.5	基建时间/a	3	
2.6	采矿损失率/%	15	
2.7	矿石贫化率/%	18	
2.8	采掘比/$m^3 \cdot$万吨$^{-1}$	1100	
3	选矿		
3.1	原矿处理能力/$t \cdot d^{-1}$	10000	
3.2	回收率		
	Ni/%	47.81	
	Cu/%	62.73	
	Co/%	45	
	Pt/%	83	
	Pd/%	87.47	
	Au/%	43.1	
	Rh/%	73.86	
3.3	产量		
	精矿产量/$t \cdot a^{-1}$	65370	
	Ni/$t \cdot a^{-1}$	2840	
	Cu/$t \cdot a^{-1}$	2070	
	Co/$t \cdot a^{-1}$	119	
	Pt/$kg \cdot a^{-1}$	4903	
	Pd/$kg \cdot a^{-1}$	4330	
	Au/$kg \cdot a^{-1}$	640	
	Rh/$kg \cdot a^{-1}$	390	
3.4	精矿品位		
	Ni/%	4.34	

续表 76-1

序　号	指　　标	数　量	备　注
	Cu/%	3.17	
	Co/%	0.18	
	Pt/g · t^{-1}	75	
	Pd/g · t^{-1}	66.23	
	Au/g · t^{-1}	9.79	
	Rh/g · t^{-1}	5.97	
4	熔炼		
4.2	设计规模		
	精矿处理能力/t · a^{-1}	65370	
4.3	产品产量		
	高镍锍量/t · a^{-1}	6500	品位
	Ni/t · a^{-1}	2730	42%
	Cu/t · a^{-1}	1948	29.97%
	Co/t · a^{-1}	53	0.82%
	Pt/kg · a^{-1}	4805	739.2g/t
	Pd/kg · a^{-1}	4244	652.8g/t
	Au/kg · a^{-1}	627	96.48g/t
	Rh/kg · a^{-1}	382	58.84g/t
4.4	回收率		
	Ni/%	96.23	
	Cu/%	94	
	Co/%	45	
	Pt/%	98	
	Pd/%	98	
	Au/%	98	
	Rh/%	98	
5	精炼		
5.2	产品产量		
	硫酸镍/t · a^{-1}	12051	
	电解铜/t · a^{-1}	1891	
	氧化钴/t · a^{-1}	72	
	海绵铂/kg · a^{-1}	4660	
	海绵钯/kg · a^{-1}	4116	
	金锭/kg · a^{-1}	608	
	海绵铑/kg · a^{-1}	344	
5.3	回收率		
	Ni/%	98	
	Cu/%	97	
	Co/%	95	
	Pt/%	97	

续表 76-1

序 号	指 标	数 量	备 注
	Pd/%	97	
	Au/%	97	
	Rh/%	90	
	选冶总回收率/%		采选冶总回收率/%
	Ni/%	45.09	6.76
	Cu/%	57.20	8.58
	Co/%	19.24	2.89
	Pt/%	78.90	11.83
	Pd/%	83.15	12.47
	Au/%	40.97	6.15
	Rh/%	65.14	9.77
6	供电		
	用电设备安装功率/kW	41000	
7	劳动及工资		
7.1	在册职工人数/人	1273	
7.2	工资总额/千美元 · a^{-1}	7127	
8	投资		
8.1	总投资/千美元	650449	
	其中:建设投资/千美元	580760	
	建设期利息/千美元	35260	
	流动资金/千美元	34429	
8.2	资金来源		
	自有资金/千美元	184557	
	长期借款/千美元	441792	
	流动资金借款/千美元	24100	
9	成本费用		达产年平均
9.1	总成本费用/千美元 · a^{-1}	142233	
9.2	经营成本/千美元 · a^{-1}	108921	投资系数
9.3	单位矿石成本费用	43.1	2.35
	其中:制造成本/美元 · t^{-1}	36.94	流动资金系数
	管理费用/美元 · t^{-1}	3	0.139
	销售费用/美元 · t^{-1}	1.87	劳动系数(人/万元)
	财务费用/美元 · t^{-1}	1.3	0.00516
10	销售收入、税金及利润		成本系数
10.1	销售收入/千美元 · a^{-1}	246811	0.5763
10.2	销售税金及附加/千美元 · a^{-1}	7404	内部收益率

续表76-1

序 号	指 标	数 量	备 注
10.3	利润总额/千美元·a^{-1}	97173	14.17%
10.4	所得税/千美元·a^{-1}	13828	
10.5	税后利润/千美元·a^{-1}	83346	
11	经济效益指标		
11.1	全投资		
	内部收益率/%	14.17	
	投资回收期/a	8.7	含3 a基建期
	净现值(i=10%)/千美元	172316	
11.2	自有资金		
	内部收益率/%	19.01	
	净现值(i=10%)/千美元	215343	
11.3	投资利润率/%	14.94	
11.4	投资利税率/%	16.08	
11.5	自有资金净利润率/%	45.16	
11.6	贷款偿还期/a	8.1	含3 a基建期

注:1. 熔炼工艺为:预干燥—制粒干燥—电炉熔炼—转炉吹炼—高镍锍水淬;

2. 精炼工艺为:磨矿—选择性浸出—加压浸出—萃取电积—贵金属分离。

76.2 生产组织及定员

企业生产经营实行总经理负责制,下设管理职能部门负责具体职能管理。生产系统设采矿、选矿、熔炼、精炼、辅助等生产车间。

企业生产实行连续工作制,年工作330 d,每天3班,每班8h。管理部门实行间断工作制,年工作300 d,每天1班,每班8 h。

企业的劳动定员为1273人,具体构成见表76-2。

表76-2 劳动定员表

序 号	部 门	总人数/人	最大班人数/人	总工资额/美元
1	采矿	479	134	2088000
2	选矿	124	52	833000
3	熔炼	220	71	997000
4	精炼	160	56	640000
5	辅助	208	127	968500
6	公司管理人员	82	72	1600000
	合计	1273	512	7126500

76.3 投资估算及资金筹措

76.3.1 项目总投资

本项目估算的建设投资为580760千美元,建设期利息35260千美元。

流动资金根据成本要素采用分项估算法估算，正常年份的流动资金为34429千美元，详见表76-3。

项目总投资为650449千美元。

表76-3 流动资金估算表 （千美元）

序 号	项 目	周转天数/d	周转次数/次	4	5	6
	生产负荷/%			50	80	100
1	流动资产			21577	31843	38689
1.1	应收账款	30	12	6055	8794	10620
1.2	存货			14928	22455	27475
1.2.1	原辅材料	30	12	1531	2450	3063
1.2.2	燃料	60	6	1197	1915	2394
1.2.3	在产品	20	18	1816	2668	3236
1.2.4	产成品	40	9	8073	11725	14160
1.2.5	备品备件	180	2	2311	3697	4622
1.3	现金	30	12	594	594	594
2	流动负债			2130	3408	4260
2.1	应付账款	30	12	2130	3408	4260
3	流动资金			19447	28435	34429

76.3.2 资金筹措

项目所需资金全部由企业自筹。

项目的资金使用及筹措计划详见表76-4。

表76-4 项目资金使用及筹措计划 （千美元）

序 号	项 目	合 计	1	2	3	4	5	6
1	总投资	650449	177887	185424	252709	19447	8988	5994
1.1	建设投资	580760	174228	174228	232304			
1.2	建设期利息	35260	3659	11196	20405			
1.3	流动资金	34429				19447	8988	5994
2	资金来源	650449	177887	185424	252709	19447	8988	5994
2.1	自有资金	184557	52268	52268	69691	5834	2696	1798
	其中:建设投资	174228	52268	52268	69691			
	流动资金	10329				5834	2696	1798
2.2	借款	465892	125618	133156	183018	13613	6292	4196
2.2.1	长期借款	441792	125618	133156	183018			
	建设投资	406532	121960	121960	162613			
	建设期利息	35260	3659	11196	20405			
2.2.2	流动资金借款	24100				13613	6292	4196

76.4　成本与费用

76.4.1　成本费用计算说明

企业生产成本及费用是指按设计的生产能力，将矿石经过开采、选别、熔炼和精炼等生产工艺过程，产出硫酸镍、电解铜、氧化钴和铂、钯、金、铑等贵金属，并取得销售收入的过程中所发生的成本性支出和费用。包括外购辅助材料、燃料动力、人工工资及福利、折旧费、摊销费、备品备件费、外委修理费、利息支出和上述内容未包括的其他费用。

辅助材料、燃料、动力、人工等需求量，根据设计采用的生产工艺消耗指标确定，价格水平按当地可获得的价格计。

折旧费：固定资产均按 20 a 折旧，固定资产的残值率按 5% 计。

摊销费：项目的无形及递延资产为 30800 千美元，按 5 a 平均摊销。

其他费用包括办公经费、劳动保护、差旅费、试验研究费、销售费用等。其中销售费用按产品销售收入的 2.5% 计算。

76.4.2　设计产品产量

设计的产品产量见表 76-5。

表 76-5　产品产量表

序　号	项　　目	数　值
1	采矿	
1.1	设计生产规模/$t \cdot a^{-1}$	3300000
1.2	采掘比/$m^3 \cdot$ 万吨$^{-1}$	1100
2	选矿	
2.1	选矿原矿处理能力/$t \cdot d^{-1}$	10000
2.2	产量	
	精矿产量/$t \cdot a^{-1}$	65370
2.3	精矿品位	
	Ni/%	4.34
	Cu/%	3.17
	Co/%	0.18
	Pt/$g \cdot t^{-1}$	75
	Pd/$g \cdot t^{-1}$	66.23
	Au/$g \cdot t^{-1}$	9.79
	Rh/$g \cdot t^{-1}$	5.97
3	熔炼	
3.1	精矿处理能力/$t \cdot a^{-1}$	65370
3.2	产品产量	
	高镍锍量/$t \cdot a^{-1}$	6500

续表76-5

序 号	项 目	数 值
3.3	回收率	
	Ni/%	96.23
	Cu/%	94
	Co/%	45
	Pt/%	98
	Pd/%	98
	Au/%	98
	Rh/%	98
4	精炼	
	产品产量	
	电解铜/$t \cdot a^{-1}$	1891
	氧化钴/$t \cdot a^{-1}$	72
	海绵铂/$kg \cdot a^{-1}$	4660
	海绵钯/$kg \cdot a^{-1}$	4116
	金锭/$kg \cdot a^{-1}$	608
	海绵铑/$kg \cdot a^{-1}$	344

76.4.3 总成本费用

按照上述说明计算,项目达到设计生产能力的年平均总成本费用为142233千美元,折合单位矿石成本为43.1美元/t,项目的总成本费用计算见表76-6。

表76-6 总成本费用(要素成本法)

序 号	项 目	总成本/千美元	单位成本/美元·t^{-1}	比重/%	备 注
1	外购原材料				
2	外购辅助材料	31415.32	9.52	22.09	
3	外购燃料	12277.65	3.72	8.63	
4	外购动力	24030.15	7.28	16.89	
5	外购备品备件	7900.47	2.39	5.55	
6	工资及福利费	7126.50	2.16	5.01	
7	折旧费	27797.94	8.42	19.54	
8	维简费				
9	摊销费	1232.00	0.37	0.87	
10	外委修理费	11850.70	3.59	8.33	
11	利息支出	4281.33	1.30	3.01	
12	其他费用	14320.70	4.34	10.07	
13	总成本费用	142232.76	43.10	100.00	
13.1	其中:固定成本费用	52933.46	16.04	37.22	
13.2	可变成本费用	89299.29	27.06	62.78	
14	经营成本	108921.48	33.01	76.58	
15	年产量/t				3300000

本项目含多种金属产品，各种产品的成本按照收入比重进行分摊后见表 76-7。

表 76-7　产品成本分摊表

序号	项　目	分摊比例/%	总成本/千美元 · a^{-1}	产　量	单位成本
1	硫酸镍	15.45	21969	12051 t	1823 美元/t
2	电解铜	2.30	3269	1891 t	1729 美元/t
3	氧化钴	0.46	652	72 t	9065 美元/t
4	海绵铂	56.45	80293	4660 kg	17231 美元/kg
5	海绵钯	12.32	17528	4116 kg	4259 美元/kg
6	海绵金	3.17	4506	608 kg	7411 美元/kg
7	海绵铑	9.85	14015	344 kg	40743 美元/kg
	总成本费用	100.00	142233		

76.5　损益计算

76.5.1　销售收入

本项目建成达产后，年产各种产品的产量以及销售收入详见表 76-8。

表 76-8　产品产量及销售估算表

产品名称	单　位	产　量	单价/千美元	销售收入/千美元	收入比重/%
硫酸镍	t	12051	3.16	38122	15.45
电解铜	t	1891	3	5673	2.30
氧化钴	t	72	15.73	1132	0.46
海绵铂	kg	4660	29.9	139329	56.45
海绵钯	kg	4116	7.39	30416	12.32
海绵金	kg	608	12.86	7819	3.17
海绵铑	kg	344	70.7	24320	9.85
合　计				246811	100.00

76.5.2　税费

评价涉及的主要税费有：资源税和所得税，其他税费按免税计算。

资源税：按照产品销售收入的 3% 计算，年均 7404 千美元。

所得税：按应纳税所得额的 15% 计，其资本性支出 100% 转入当期成本并可无限期地用亏损抵扣利润。年均所得税为 13828 千美元。

76.5.3　损益计算

经计算达产年平均利润总额为 97173 千美元，所得税为 13828 千美元，税后利润为 83346 千美元。项目的损益计算详见表 76-9。

表 76-9 损益表

（千美元）

序 号	项 目	合 计	4	5	6	7	8	9	10	11	12～17	18	19	20
	生产负荷/%		50	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1	销售收入	4023012	123405	197448	246811	246811	246811	246811	246811	246811	246811	246811	246811	246811
2	销售税金及附加	120690	3702	5923	7404	7404	7404	7404	7404	7404	7404	7404	7404	7404
3	总成本费用	2406908	123381	150036	164489	158383	151910	138889	138165	138165	138165	138165	138165	138165
4	营业外支出													
5	利润总额	1495413	-3678	41489	74917	81023	87496	100517	101241	101241	101241	101241	101241	101241
6	弥补以前年度亏损	2601557	616020	585740	510293	401418	286437	164983	36668					
7	应纳税所得额	-602779	-585740	-510293	-401418	-286437	-164983	-36668	92371	129039	129039	129039	129039	129039
8	所得税	207414							13856	19356	19356	19356	19356	19356
9	税后利润	1288000	-3678	41489	74917	81023	87496	100517	87385	81885	81885	81885	81885	81885
9.1	储备与发展基金													
9.2	职工奖励基金													
10	可分配利润	906235							87385	81885	81885	81885	81885	81885
11	未分配利润	381765	-3678	41489	74917	81023	87496	100517						
12	累计未分配利润		-3678	37811	112728	193751	281247	381765	381765	381765	381765	381765	381765	381765

76.6　财务评价

76.6.1　盈利能力分析

项目的基建期为3 a,项目的服务年限按20 a计算，各项财务指标详见表76-10。

表76-10　财务指标表

序号	指标名称	数　量	序号	指标名称	数　量
1	投资利润率/%	14.94		内部收益率/%	14.17
2	投资利税率/%	16.08		投资回收期/a	8.70
3	全投资			财务净现值(i=10%)/千美元	172316

76.6.2　不确定性分析

76.6.2.1　盈亏平衡分析

企业年均总成本费用为142233千美元,其中:固定成本为52933千美元,可变成本为89299千美元,销售收入246811千美元。由此计算的盈亏平衡点为116万吨/a,则达到设计能力的35.26%即可保本。

76.6.2.2　敏感性分析

为预测一些因素未来发生变化时,对项目经济效益痕量指标的影响,就建设投资、经营成本、销售收入等几个因素对经济效益指标的影响进行敏感性分析,见表76-11。

表76-11　敏感性分析表

变化因素	变化率/%	全部投资		贷款偿还期/a
		内部收益率/%	投资回收期/a	
基准方案		14.17	8.70	8.10
销售收入	+20	19.02	7.33	6.74
	+10	16.68	7.89	7.29
	-10	11.46	9.89	9.36
	-20	8.28	11.99	11.71
经营成本	+20	11.59	9.84	9.27
	+10	12.90	9.22	8.62
	-10	15.40	8.27	7.67
	-20	16.59	7.90	7.32
建设投资	+20	11.38	9.90	9.40
	+10	12.68	9.29	8.72
	-10	15.89	8.14	7.51
	-20	17.90	7.59	6.98

从表76-11可以看出,销售收入最为敏感,其次为建设投资,但项目总的抗风险能力较强。

76.6.3 综合经济评价

本项目的建设投资为580760千美元。项目建成达产后年产硫酸镍12051 t、电解铜1891 t、氧化钴72 t、铂4660 kg、钯4116 kg、金608 kg、铑344 kg。按设计价格计算,项目全投资内部收益率14.17%,财务净现值(i=10%)为172316千美元,合资双方的自有资金内部收益率为19.01%,项目的经济效益好。

但由于本项目属项目建议书阶段,受设计研究深度所限,分析结果有一定局限性,同时在进行项目测算时,仅计算资源税和所得税,其他税费未计算,并且充分考虑了该国的优惠政策,所得税税率为15%,而且在收回投资前免交所得税,使项目效益测算相对比较乐观。希望深入研究,以增强项目盈利分析的可靠度,降低投资风险。

76.7 结论与建议

(1) 通过技术经济分析可见,该项目的经济效益是可接受的。同时对当地具有明显的社会效益。

(2) 鉴于矿物特点是贵金属比重高,建议在地质勘探取得一定成果后,采集有代表性的矿样进行选冶验证性试验,为投资决策提供更为可靠的依据。

案例9　铜阳极泥提取银和硒

77.1　概述

本案例是采用国际上先进的新工艺处理铜阳极泥的生产线，从中回收银、硒等有价金属。

原料为铜电解系统产出的阳极泥，产品为银阳极板、粗硒等半产品。

阳极泥的生产线虽然是冶炼厂的组成部分，但因本项目独立性较强，项目评价将铜阳极泥的生产线视为独立项目评价该系统的经济效益。

阳极泥处理系统的综合经济指标见表77-1。

表77-1　综合技术经济指标表

序　号	指　标	单　位	数　量	备　注
1	设计规模			
	铜阳极泥及阳极泥渣处理量	t/a	2216	
2	产品产量			
2.1	银阳极板	t/a	276.06	
	其中：含银	kg/a	270538.8	
2.2	粗硒	kg/a	81530.0	
2.3	硫酸铜溶液含铜	t/a	234.5	
3	原料需要量及成分			
3.1	铜阳极泥浸出渣(1号)	t/a	415.8	
	计价金属主要成分			
	Ag	%	7.65	
	Se	%	0.50	
3.2	铜阳极泥(2号)	t/a	1800	
	计价金属主要成分			
	Cu	%	12.86	
	Ag	%	13.58	
	Se	%	4.89	
4	主要辅材及燃料用量			
	硫酸	t/a	1400.0	
	铜粉	t/a	40.0	
	精铅	t/a	10.0	
	焦粉	t/a	126.9	

续表77-1

序 号	指 标	单 位	数 量	备 注
	碳酸钠	t/a	190.0	
	液态 SO_2	t/a	60.0	
	耐火材料	t/a	60.0	
	硅石	t/a	158.5	
	柴油	t/a	720.0	
5	供电指标			
5.1	设备安装容量	kW	2124	
5.2	用电计算负荷	kW	1294	
5.3	年耗电量	kW·h/a	10250	
6	供水指标			
6.1	总用水量	m^3/d	16178	
	其中:新水	m^3/d	530	
	循环水	m^3/d	15590	
	生活水	m^3/d	10	
	回水	m^3/d	48	
6.2	损失及排水量	m^3/d	540	
7	年生产天数			
7.1	湿法系统	d/a	330	
7.2	火法系统	d/a	200	
8	全厂在册人数	人	85	
	其中:管理及技术人员	人	7	
	生产人员	人	78	
9	投资指标			
9.1	项目总投资	万元	15366.2	
	其中:建设投资	万元	11221.2	
	建设期利息	万元	252.0	
	流动资金	万元	3893.0	
9.2	资金来源			
	自有资金	万元	4609.8	
	贷款	万元	10756.4	
10	成本及费用指标			
10.1	总成本费用	万元	42535.50	达产年平均
	其中:经营成本	万元	41480.21	
10.2	单位成本	元/t	191964.51	按原料处理量计
11	销售收入、利润、税金			
11.1	销售收入	万元/a	48647.65	达产年平均
11.2	销售税金及附加	万元/a	147.22	达产年平均
11.3	利润总额	万元/a	5964.93	达产年平均
11.4	所得税	万元/a	1968.43	达产年平均
11.5	税后利润	万元/a	3996.50	达产年平均

续表77-1

序　号	指　标	单　位	数　量	备　注
12	经济效益指标			
12.1	全投资内部收益率	%	29.85	
12.2	投资回收期	a	4.49	
12.3	全投资净现值($i=12\%$)	万元	15222.04	
12.4	自有资金内部收益率	%	45.71	
12.5	投资利润率	%	38.82	达产年平均
12.6	投资利税率	%	49.36	达产年平均
12.7	自有资金净利润率	%	86.70	达产年平均
13	盈亏平衡点	%	28.72	达产年平均
14	借款偿还期	a	3.4	含1年建设期

77.2　组织机构及劳动定员

77.2.1　组织机构

铜阳极泥处理系统为精炼厂下属新建生产车间。

77.2.2　工作制度及劳动定员

铜阳极泥处理车间工作制度见表77-2。

根据设备运转和操作岗位的需要,生产车间的在册职工人数为85人,其中生产人员78人、管理人员7人。岗位劳动定员见表77-3。

表77-2　工作制度表

序　号	生产单位	年生产天数/d	每天班数/班	班工作时数/h
1	阳极泥处理车间			
	湿法工段	330	3	8
	火法工段	200	2	8
	烟气处理工段	200	2	8

表77-3　岗位劳动定员表

序　号	生产单位	班　次			合　计	替班人员	在册人员数
		夜　班	白　班	中　班			
1	铜阳极泥处理车间						
1.1	湿法生产人员	8	12	8	28	8	36
1.2	火法生产人员		10	10	20	6	26
1.3	硒回收生产人员		1	1	2	1	3
1.4	供电维护	1	2	1	4	1	5
1.5	循环水系统	1	1	1	3	1	4
1.6	物料运输司机		4		4		4
1.7	管理人员		7		7		7
	合计	10	37	21	68	17	85

77.3 项目总投资及资金筹措

77.3.1 项目总投资

本次设计铜阳极泥银硒工程总投资15366.2万元,其中:建设投资11221.2万元,建设期利息252.0万元,生产流动资金3893.0万元。流动资金估算见表77-4。

表77-4 流动资金估算表 (万元)

序 号	项 目	周转天数/d	周转次数/次	第2年	第3年	第4年~第20年
	生产负荷/%			70	100	100
1	流动资产			5506	7734	7734
1.1	应收账款	30	12	2840	3993	3993
1.2	存货			2575	3650	3650
1.2.1	原料	8	45	692	989	989
1.2.2	辅助材料	30	12	32	46	46
1.2.3	燃料	30	12	21	30	30
1.2.4	在产品	12	30	1105	1566	1566
1.2.5	产成品	8	45	757	1065	1065
1.2.6	其他					
1.3	现金	30	12	91	91	91
2	流动负债			2689	3841	3841
2.1	应付账款	30	12	2689	3841	3841
3	流动资金			2817	3893	3893
4	流动资金本年增加额			2817	1076	

77.3.2 资金使用及筹措

建设铜阳极泥银硒工程,所需资金由自有资金和贷款解决。根据业主提供的资金筹措计划,建设投资及建设期利息11473.2万元,其中自有资金为3441.9万元(约占30%),申请贷款8031.3万元(约占70%),贷款年利率按6.48%计。流动资金3893万元,自有资金为1167.9万元(约占30%),申请银行贷款2725.1万元(约占70%),贷款的年利率为6.12%。

项目建设期为1年,建成第1年达到设计能力的70%,从第2年起满负荷生产。资金使用及筹措见表77-5。

表77-5 资金使用与筹措计划表 (万元)

序 号	项 目	合 计	1	2	3
1	总投资	15366.2	11473.2	2817.0	1076.0
1.1	建设投资	11221.2	11221.2		
1.2	建设期利息	252.0	252.0		
1.3	流动资金	3893.0		2817.0	1076.0
2	资金来源	15366.2	11473.2	2817.0	1076.0

续表77-5

序　号	项　目	合　计	1	2	3
2.1	自有资金	4609.8	3441.9	845.1	322.8
	其中:建设投资	3441.9	3441.9		
	流动资金	1167.9		845.1	322.8
2.2	借款	10756.4	8031.3	1971.9	753.2
2.2.1	长期借款	8031.3	8031.3		
	其中:建设投资	7779.3	7779.3		
	建设期利息	252.0	252.0		
2.2.2	流动资金借款	2725.1		1971.9	753.2

77.4　成本费用计算

77.4.1　计算范围及原则

成本费用的计算范围:生产原料为铜电解系统产出的阳极泥,产品为银阳极板、硒等半产品。成本计算中全部采用不含税价格。

77.4.2　计算依据

原料费:生产原料铜阳极泥由公司铜电解系统提供,含有镍、铜、银、硒、金等有价金属。根据铜阳极泥含有价金属品位确定,原料含铜、银、硒计价,其他金属不计价。原料费用计算见表77-6。

表77-6　原料费用计算

序　号	项　　目	单位	计价基础(含税)/元	计价系数/%	单价(不含税)/元	品位/%	总用量	总费用/万元
1	铜阳极泥浸出渣(1号)	t					415.8	
1.1	含银	kg	2058	50	879.5	7.65	31800.0	2796.77
1.2	含硒	kg	460	80	314.5	0.50	2079.0	65.39
2	铜阳极泥(2号)	t					1800	
2.1	含铜	t			6300.0	12.86	231.48	145.83
2.2	含银	kg	2058	75	1319.2	13.58	244440	32247.28
2.3	含硒	kg	460	80	314.5	4.89	88020	2768.49
	小计							38023.76

注:银的价格以8美元/盎司折算,1美元以折合8元人民币计算。

燃料、辅助材料及动力的消耗是按生产工艺设计指标确定,其价格按市场价计。

职工工资及福利基金按年人均35000元计。

固定资产折旧费:建构筑物折旧年限按20 a,机器设备折旧年限按10 a。固定资产原值为10027.6万元,每年的折旧费用为789万元。固定资产残值均按5%考虑。在生产期考虑了设备更新费用。固定资产折旧估算见表77-7。

固定资产修理费率,按固定资产原值的5%计取。

投资形成的无形及递延资产,投产后按10 a摊销。

表 77-7 固定资产折旧估算表

（万元）

序号	项 目	合 计	折旧年限	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	固定资产合计																						
	原值				10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028	10028
	折旧费	14988			789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789
	更新改造	5921										1974	1974	1974									
	净值				9239	8450	7661	6872	6083	5295	4506	5691	6876	8061	7272	6483	5694	4905	4117	3328	2539	1750	961
1.1	建构筑物		20																				
	原值				3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448	3448
	折旧费	3112			164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164
	更新改造																						
	净值			448	3285	3121	2957	2793	2629	2466	2302	2138	1974	1810	1647	1483	1319	1155	991	828	664	500	336
1.2	机器设备		10																				
	原值				6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579	6579
	折旧费	11876			625	625	625	625	625	625	625	625	625	625	625	625	625	625	625	625	625	625	625
	更新改造	5921										1974	1974	1974									
	净值			579	5954	5329	4704	4079	3454	2829	2204	3553	4902	6250	5625	5000	4375	3750	3125	2500	1875	1250	625

财务费用为项目生产期间发生的各种利息支出。

其他费用按800万元估算。

77.4.3　生产成本及费用

本系统达产年平均的总生产成本费用为42535.5万元,其中加工成本为4511.7万元。成本计算见表77-8,逐年的总成本费用见表77-9。

表77-8　达产年平均生产成本及费用计算表

序　号	项　目	单位	单消	单价/元	单位成本/元	总用量	总成本/万元
1	原料费						
1.1	铜阳极泥浸出渣(1号)	t				415.8	
	含银	kg		879.487	12621.9	31800	2796.77
	含硒	kg		314.53	295.1	2079	65.39
1.2	铜阳极泥(2号)	t				1800	
	含铜	t		6300	658.1	231.48	145.83
	含银	kg		1319.23	145533.3	244440	32247.28
	含硒	kg		314.53	12494.3	88020	2768.49
	小计				171602.9		38023.76
2	辅助材料费						
	硫酸	t	0.63	239.3	151.2	1400	33.50
	铜粉	t	0.02	73504.3	1326.9	40	294.02
	精铅	t		9401.7	42.4	10	9.40
	焦粉	t	0.06	854.7	48.9	127	10.84
	碳酸钠	t	0.09	1111.1	95.3	190	21.11
	液态SO_2	t	0.03	2649.6	71.7	60	15.90
	耐火材料	t	0.03	2991.5	81.0	60	17.95
	硅石	t	0.07	61.9	4.4	159	0.98
	其他				321.5		71.24
	小计				2143.5		474.95
3	燃料费						
	柴油	t	0.32	4273.5	1388.6	720	307.69
4	动力费						
	电	kW·h	46259	0.42	1942.9	10250000	430.50
	水(新水)	m^3	78.9	2.00	157.9	174900	34.98
	氧气	m^3	703.8	0.50	351.9	1559409	77.97
	蒸汽	t	4.1	50.00	203.1	9000	45.00
	小计				2655.7		588.45
5	工资及福利基金			35000	1342.6	85	297.50
6	修理费				2262.7		501.38
7	折旧费				3560.0		788.83
8	摊销费				332.7		73.71
9	财务费用						192.75
10	销售费用				2195.5		486.48
11	其他费用				3610.4		800.00
	合计				191964.5		42535.50
	其中:加工成本				20361.6		4511.73
12	原料处理量	t				2215.8	

表 77-9 逐年总成本费用估算表

（万元）

序号	项 目	合 计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	生产负荷/%			70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1	原料费	711044		26617	38024	38024	38024	38024	38024	38024	38024	38024	38024	38024	38024	38024	38024	38024	38024	38024	38024	38024
2	辅助材料费	8882		332	475	475	475	475	475	475	475	475	475	475	475	475	475	475	475	475	475	475
3	燃料费	5754		215	308	308	308	308	308	308	308	308	308	308	308	308	308	308	308	308	308	308
4	动力费	11004		412	588	588	588	588	588	588	588	588	588	588	588	588	588	588	588	588	588	588
5	工资	5653		298	298	298	298	298	298	298	298	298	298	298	298	298	298	298	298	298	298	298
6	修理费	9526		501	501	501	501	501	501	501	501	501	501	501	501	501	501	501	501	501	501	501
7	折旧费	14988		789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789	789
8	摊销费	1471		145	145	145	145	145	145	145	145	145	170									
9	财务费用	4110		641	527	274	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167
10	销售费用	9097		341	486	486	486	486	486	486	486	486	486	486	486	486	486	486	486	486	486	486
11	其他费用	15200		800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
12	总成本费用	796729		31090	42941	42687	42580	42580	42580	42580	42580	42580	42606	42436	42436	42436	42436	42436	42436	42436	42436	42436
	其中:固定成本	46185		2922	2809	2555	2448	2448	2448	2448	2448	2448	2474	2304	2304	2304	2304	2304	2304	2304	2304	2304
	可变成本	750544		28168	40132	40132	40132	40132	40132	40132	40132	40132	40132	40132	40132	40132	40132	40132	40132	40132	40132	40132
13	经营成本	776160		29516	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480

77.5　产品销售收入、税金及利润

77.5.1　销售收入、税金及利润

产品价格取值及收入计算见表77-10。评价计算销售收入不含增值税。

表77-10　销售收入计算表

序号	产品名称	含税价/元	品位/%	产　量	收入/万元
1	合金板			276.06t	
2	其中:含银	1671.0	98	270539kg	45207.7
3	粗硒	393.2	99	81530kg	3205.5
4	硫酸铜溶液含铜	10000		234.47t	234.5
	合计				48647.6

77.5.2　销售税金及附加

销售税金及附加是城市维护建设税和教育费附加,根据项目筹建方提供的资料,城市维护建设税按增值税的7%计,教育费附加按增值税的3%计。生产期间逐年计算见表77-11。

表77-11　销售税金及附加计算表　(万元)

序　号	项　目	第2年	第3年	第4年~第20年
	生产负荷/%	70	100	100
1	增值税(1.1~1.2)	1015	1472	1472
1.1	销项税	5789	8270	8270
1.2	进项税	4774	6798	6798
2	销售税金及附加	102	147	147
2.1	城市维护建设税	71	103	103
2.2	教育费附加	30	44	44

77.5.3　损益计算

铜阳极泥银硒工程达产后利润总额为5964.93万元(达产年平均),企业所得税为33%。所得税后的利润企业提取10%盈余公积金,提取5%的公益金。达产年平均的利润计算见表77-12。逐年利润计算见表77-13。

表77-12　利润计算表

项　目	万元/a	备　注	项　目	万元/a	备　注
销售收入	48647.65	达产年平均	利润总额	5964.93	达产年平均
总成本费用	42535.50	达产年平均	所得税	1968.43	达产年平均
销售税金及附加	147.22	达产年平均	税后利润	3996.50	达产年平均

77.6　财务效益评价

77.6.1　盈利能力分析

项目评价的建设期1 a,生产期19 a。项目全投资现金流量情况见表77-14。项目自有资金现金流量情况见表77-15。项目的各项盈利能力指标见表77-16。

表 77-13 损益表

（万元）

序 号	项 目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	生产负荷/%			70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1	销售收入	909711		34053	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648
2	销售税金及附加	2752		102	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147
3	总成本费用	796729		31090	42941	42687	42580	42580	42580	42580	42580	42580	42606	42436	42436	42436	42436	42436	42436	42436	42436	42436
4	营业外支出																					
5	利润总额	110231		2862	5560	5813	5920	5920	5920	5920	5920	5920	5894	6065	6065	6065	6065	6065	6065	6065	6065	6065
6	弥补以前年度亏损																					
7	应纳税所得额	110231		2862	5560	5813	5920	5920	5920	5920	5920	5920	5894	6065	6065	6065	6065	6065	6065	6065	6065	6065
8	所得税	36376		944	1835	1918	1954	1954	1954	1954	1954	1954	1945	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001
9	税后利润	73855		1918	3725	3895	3966	3966	3966	3966	3966	3966	3949	4063	4063	4063	4063	4063	4063	4063	4063	4063
9.1	盈余公积金	7385		192	372	389	397	397	397	397	397	397	395	406	406	406	406	406	406	406	406	406
9.2	公益金	7385		192	372	389	397	397	397	397	397	397	395	406	406	406	406	406	406	406	406	406
9.3	应付利润	51454					3173	3173	3173	3173	3173	3173	3159	3251	3251	3251	3251	3251	3251	3251	3251	3251
9.4	未分配利润	7630		1534	2980	3116																
10	累计未分配利润			1534	4514	7630	7630	7630	7630	7630	7630	7630	7630	7630	7630	7630	7630	7630	7630	7630	7630	7630

表 77-14 全部投资现金流量表 （万元）

序 号	项 目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	生产负荷/%			70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
1	现金流入	914565		34053	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	53502
1.1	销售收入	909711		34053	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648
1.2	回收固定资产余值	961																				961
1.3	回收流动资金	3893																				3893
2	现金流出	843708	11221	33571	44911	43935	43978	43978	43978	43978	45951	45951	45941	44035	44035	44035	44035	44035	44035	44035	44035	44035
2.1	建设投资	11221	11221																			
2.2	更新改造资金	5921									1974	1974	1974									
2.3	流动资金	3893		2817	1076																	
2.4	经营成本	776160		29516	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480
2.5	销售税金及附加	2752		102	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147
2.6	营业外支出																					
2.7	所得税	36376		944	1835	1918	1954	1954	1954	1954	1954	1954	1945	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001
2.8	公益金	7385		192	372	389	397	397	397	397	397	397	395	406	406	406	406	406	406	406	406	406
2.9	其他																					
3	净现金流量	70857	-11221	483	3737	4712	4670	4670	4670	4670	2696	2696	2706	4613	4613	4613	4613	4613	4613	4613	4613	9467
4	累计净现金流量		-11221	-10738	-7001	-2289	2381	7051	11721	16391	19087	21783	24490	29102	33715	38327	42940	47553	52165	56778	61390	70857
	计算指标																					
	内部收益率	29.85%																				
	净现值($i=12\%$)/万元	15222																				
	投资回收期/a	4.49																				

表 77-15 自有资金现金流量表 （万元）

序号	项 目	合计	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	生产负荷/%			70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1	现金流入	911840		34053	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	50777
1.1	销售收入	909711		34053	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648	48648
1.2	回收固定资产余值	961																				961
1.3	回收自有流动资金	1168																				1168
2	现金流出	845345	3442	34707	48598	45860	44144	44144	44144	44144	46118	46118	46108	44202	44202	44202	44202	44202	44202	44202	44202	44202
2.1	自有建设投资	3442	3442																			
2.2	更新改造资金	5921									1974	1974	1974									
2.3	自有流动资金	1168		845	323																	
2.4	经营成本	776160		29516	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480	41480
2.5	销售税金及附加	2752		102	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147
2.6	营业外支出																					
2.7	所得税	36376		944	1835	1918	1954	1954	1954	1954	1954	1954	1945	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001
2.8	公益金	7385		192	372	389	397	397	397	397	397	397	395	406	406	406	406	406	406	406	406	406
2.9	借款本金偿还	8031		2467	3913	1651																
2.10	借款利息偿还	4110		641	527	274	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167	167
2.11	其他																					
3	净现金流量	66495	-3442	-653	50	2788	4503	4503	4503	4503	2529	2529	2540	4446	4446	4446	4446	4446	4446	4446	4446	6575
4	累计净现金流量		-3442	-4095	-4046	-1257	3246	7749	12252	16755	19285	21814	24354	28799	33245	37691	42137	46583	51028	55474	59920	66495
	计算指标																					
	内部收益率/%	45.71																				
	净现值($i=12\%$)	16393																				

表 77-16　盈利能力指标表

指　标	数值	备　注	指　标	数值	备　注
投资利润率/%	38.82	达产年平均	投资回收期/a	4.49	
投资利税率/%	49.36	达产年平均	全投资净现值(i=12%)/万元	15222.04	
全投资内部收益率/%	29.85				

77.6.2　清偿能力分析

根据借款条件和借款数额 8031.3 万元(含利息 252 万元)。建成投产后开始偿还。偿还借款的资金为企业未分配利润、折旧及摊销费用。经测算,借款偿还期约 3.4 a(含建设期 1 a),见表 77-17。

表 77-17　借款偿还计算期　(万元)

序　号	项　目	合　计	1	2	3	4
1	贷款					
1.1	年初贷款累计额			8031	5564	1651
1.1.1	本金			7779	5564	1651
1.1.2	基建期利息			252		
1.2	本年贷款		7779			
1.3	本年应计利息		252	520	361	107
1.4	本年还本付息	9019		2987	4274	1758
1.4.1	偿还本金	8031		2467	3913	1651
1.4.2	偿还利息	988		520.000	361	107
2	偿还资金来源	6381		2467	3913	4049
2.1	未分配利润	4514		1534	2980	3116
2.2	折旧费	1578		789	789	789
2.3	摊销费	289		145	145	145
3	累计贷款偿还额			2987	7261	9019
4	偿还年限	3.4				

77.7　不确定性分析

77.7.1　盈亏平衡分析

项目达产后年平均总成本费用为 42535.5 万元,其中固定成本为 2403.5 万元,可变成本 40132.0 万元,销售收入 48647.7 万元。由此计算的盈亏平衡点为 28.7%。

77.7.2　敏感性分析

为预测一些因素未来发生变化时,会对经济效益产生影响就销售收入、经营成本、建设投资各因素变化对经济效益的影响进行敏感性分析,分析结果见表 77-18。

表 77-18　敏感性分析表

变化因素	变化率/%	内部收益率/%	全部投资回收期/a	借款偿还年限/a
基准方案		29.85	4.49	3.41
销售收入	10	49.48	3.29	2.58
	5	39.75	3.75	2.90
	-5	19.59	5.86	4.41
	-10	8.57	12.60	7.26

续表77-18

变化因素	变化率/%	内部收益率/%	全部投资回收期/a	借款偿还年限/a
经营成本	10	11.06	10.69	6.18
	5	20.58	5.70	4.25
	-5	39.04	3.78	2.94
	-10	48.24	3.32	2.64
建设投资	10	27.31	4.74	3.64
	5	28.53	4.62	3.53
	-5	31.29	4.36	3.29
	-10	32.86	4.24	3.18
原料与产品价差	10	33.48	4.19	3.16
	5	31.69	4.33	3.28
	-5	27.98	4.67	3.56
	-10	26.06	4.87	3.73

从表77-18中可以看出,单个因素变化时,销售收入最为敏感,其次为经营成本。在销售收入、经营成本向不理想的趋势变化10%时,项目经济效益降低很多。

根据市场规律,当产品价格发生变化时,原料价格随之会发生相应的变化。因此单个因素的变化即产品价格升降而原料价格不升降的可能性不大。所以测算了产品价格和原料价格同幅变化,同幅度上涨或同幅度下降,引起效益指标变化的结果。从指标看出,产品价格和原料价格同幅变化,向不理想的趋势变化10%,内部收益率下降约3.8个百分点,降到27.56%,所以产品价格和原料价格同幅变化时,对项目的经济效益影响不大。

77.8 综合评价

冶炼厂铜阳极泥银硒工程采用国际上的生产工艺,提高了有价金属的回收率。在不引进国外设备的情况下,自己设计,国内制造,同时可以充分利用冶炼厂辅助设施,节省了建设投资,使得项目利润可观。

经测算本项目财务内部收益率为29.85%,投资利润率38.82%,投资利税率26.06%,效益指标合理。

案例 10　贵金属生产扩建项目

78.1　概述

本案例是某公司贵金属系统扩建案例。扩建规模为新建年产铂、钯产品产量为 5000 kg 的生产线。

本案例中,原料为公司的铜镍合金浸出渣,产品为铂、钯、金等贵金属。项目评价按独立核算、自负盈亏的原则,计算并评价贵金属扩建系统的经济效益 。案例特点是公用和辅助系统的人员少,建设投资少 。

经过测算和汇总,贵金属扩建系统的综合经济指标详见表 78-1。

表 78-1　综合技术经济指标表

序　号	指　　标	数　量	备　注
1	产品产量		
	海绵金/kg · a^{-1}	751.07	含金 99.99%
	海绵铂/kg · a^{-1}	2031.92	含铂 99.99%
	海绵钯/kg · a^{-1}	2968.58	含钯 99.99%
2	铜镍合金浸出渣处理量/t · a^{-1}	1188.0	
3	铜镍合金浸出渣含贵金属		
	Au/kg · a^{-1}	804.09	
	Pt/kg · a^{-1}	2175.26	
	Pd/kg · a^{-1}	3178.00	
4	金属回收率/%	92.0	从合金到金属
	合金浸出/%	98.5	
	电炉熔炼/%	96.8	
	加压浸出富集/%	98.5	
	分离提纯/%	98.0	
5	主要材料消耗		
	石灰石/t · a^{-1}	400.0	
	焦粉/t · a^{-1}	95.0	
	工业硫酸/t · a^{-1}	500.0	
	工业盐酸/t · a^{-1}	50.0	

续表78-1

序 号	指 标	数 量	备 注
	试剂盐酸/$t \cdot a^{-1}$	300.0	
	试剂硝酸/$t \cdot a^{-1}$	100.0	
	液碱/$t \cdot a^{-1}$	1800.0	
	氨水/$t \cdot a^{-1}$	50.0	
	液体SO_2/$t \cdot a^{-1}$	180.0	
	氯化铵/$t \cdot a^{-1}$	140.0	
	氯酸钠/$t \cdot a^{-1}$	180.0	
	双氧水/$t \cdot a^{-1}$	5.0	
	氢氧化钠/$t \cdot a^{-1}$	5.0	
	DBC/$t \cdot a^{-1}$	5.0	
	S_{201}/$t \cdot a^{-1}$	7.5	
	P_{204}/$t \cdot a^{-1}$	5.0	
	草酸/$t \cdot a^{-1}$	5.0	
	氧气/$km^3 \cdot a^{-1}$	600.0	
	蒸汽/$t \cdot a^{-1}$	45970.0	
6	给排水指标		
	总用水量/$m^3 \cdot d^{-1}$	3268.0	
	其中:生产新水/$m^3 \cdot d^{-1}$	458.0	
	循环水/$m^3 \cdot d^{-1}$	2792.0	
	生活新水/$m^3 \cdot d^{-1}$	18.0	
7	供电指标		
	设备安装容量/kW	4433	
	计算负荷/kW	2864	
	年耗电量/(kW·h)·a^{-1}	6884100	
8	总图指标		
	土石方量/m^3	5000	
	其中:挖方/m^3	2000	
	填方/m^3	3000	
9	建筑指标		
	建筑面积/m^2	15626	
	建筑体积/m^3	129310	
10	年工作天数/d	330	
11	劳动定员/人	180	
12	项目总投资及资金筹措		
12.1	项目总投资/万元	21787	
	其中:建设投资/万元	16190	投资系数0.33
	流动资金/万元	4975	流动资金系数0.1
	建设期利息/万元	622	

续表 78-1

序　号	指　　标	数　量	备　注
12.2	资金来源		
	自有资金/万元	6537	
	贷款/万元	15249	
13	成本指标		成本系数 0.887
	总成本费用/万元	43980.80	
	其中:加工费/元·kg^{-1}	5399.78	以下为达产年平均
14	收入、税金及利润		
	销售收入/万元·a^{-1}	49577.5	
	销售税金及附加/万元·a^{-1}	144.40	
	利润总额/万元·a^{-1}	5452.25	
	所得税/万元·a^{-1}	1799.24	
	税后利润/万元·a^{-1}	3653.01	
15	经济效益指标		
	全投资内部收益率/%	21.01	
	投资回收期/a	6.37	
	净现值($i=10\%$)/万元	14380.85	
	自有资金内部收益率/%	33.63	
	投资利润率/%	25.03	
	投资利税率/%	32.32	
16	借款偿还期/a	5.97	含建设期 1.5a
17	自有资金净利润率/%	84.61	

78.2　组织机构及劳动定员

78.2.1　组织机构

扩建后的贵金属生产系统编为冶炼厂下属生产车间。

78.2.2　工作制度及劳动定员

扩建的贵金属生产车间工作制度见表 78-2。

根据设备运转和操作岗位的需要,贵金属生产车间的在册职工人数为 180 人,其中生产人员 170 人;管理人员 10 人。综合劳动定员见表 78-3。岗位定员见表 78-4。

表 78-2　工作制度表

序　号	生 产 单 位	年生产天数/d	每天班数/班	班工作时数/h
1	贵金属生产车间			
1.1	电炉脱硅造锍工段	120	3	8
1.2	常压、加压浸出工段	330	3	8
1.3	分离提纯工段	330	3	8

表78-3 综合劳动定员表

序号	生产单位	在册职工人数/人	其中	
			生产人员/人	管理及技术人员/人
1	电炉脱硅造锍工段	19	19	
2	加压浸出工段	61	61	
3	分离提纯工段	90	90	
4	车间管理及技术人员	10		10
	合计	180	170	10

表78-4 岗位劳动定员表

序号	工作单位及工种	实际工作人数/人				轮替休人员/人	在册人员数/人
		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	合计		
1	电炉脱硅造锍工段						
	浸出渣干燥工	2	2	2	6	1	7
	电炉操作工	2	2	2	6	1	7
	收尘工	1	1	1	3	1	4
	工段长		1		1		1
	合计	5	6	5	16	3	19
2	加压浸出工段						
	配料操作工	1	1	1	3	1	4
	常压操作工	2	2	2	6	2	8
	加压操作工	2	2	2	6	2	8
	过滤操作工	2	2	2	6	2	8
	出渣操作工	2	2	2	6	2	8
	浓密机及泵操作工	2	2	2	6	2	8
	仪表工	2	2	2	6	2	8
	维修工	2	2	2	6	2	8
	工段长		1		1		1
	合计	15	15	15	45	15	61
3	分离提纯工段						
	蒸馏工	3	3	3	9	3	12
	金提纯工	2	2	2	6	2	8
	钯提纯工	3	3	3	9	3	12
	铂提纯工	3	3	3	9	3	12
	铑铱预处理工	2	2	2	6	2	8
	铑铱精制工	2	2	2	6	2	8
	煅烧工	2	2	2	6	2	8
	维修工	2	2	2	6	2	8
	仪表工	1	1	1	3	1	4

续表78-4

序号	工作单位及工种	实际工作人数/人				轮替休人员/人	在册人员数/人
		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	合计		
	槽泵操作工	2	3	2	7	2	9
	工段长		1		1		1
	合计	22	24	22	68	22	90
4	车间管理人员		10		10		10
	总计	42	55	42	139	40	180

78.3　项目总投资及资金筹措

78.3.1　项目总投资

本次设计贵金属生产系统扩建项目总投资21787万元,其中:建设投资16190万元,建设期利息622万元,生产流动资金4975万元。流动资金估算见案例表78-5。

表78-5　流动资金估算表　(万元)

序　号	项　目	周转天数/d	周转次数/次	第3年	第4年	第5年
	生产负荷/%			80	100	100
1	流动资产			7238	8916	8916
1.1	应收账款	30	12	3333	4121	4121
1.2	存货			3799	4684	4684
1.2.1	原料	6	60	602	752	752
1.2.2	辅助材料	40	9	126	157	157
1.2.3	燃料	40	9			
1.2.4	备品备件	90	4	113	113	113
1.2.5	在产品	8	45	862	1072	1072
1.2.6	产成品	20	18	2222	2747	2747
1.2.7	其他					
1.3	现金	30	12	106	111	111
2	流动负债			3152	3941	3941
2.1	应付账款	30	12	3152	3941	3941
3	流动资金			4086	4975	4975
4	流动资金本年增加额			4086	889	

78.3.2　资金使用及筹措

贵金属生产系统扩建所需资金由自有资金和贷款解决。根据业主提供的资金筹措计划,建设投资及建设期利息16812万元,其中自有资金为5045万元(约占30%),申请贷款11767万元(约占70%),贷款年利率按6.12%计。流动资金4975万元,自有资金为1493万元(约占30%),申请银行贷款3483万元(约占70%),贷款的年利率为5.58%。

项目建设期为 1.5a,第 1 年投入 40%,第 2 年投入 60%。建成投产第 1 年达到设计能力的 80%,从第 2 年起满负荷生产。资金使用及筹措计划见表 78-6。

表 78-6 资金使用及筹措计划表 (万元)

序 号	项 目	合 计	第 1 年	第 2 年	第 3 年	第 4 年
1	总投资	21787	6612	10200	4086	889
1.1	建设投资	16190	6476	9714		
1.2	建设期利息	622	136	486		
1.3	流动资金	4975			4086	889
2	资金来源	21787	6612	10200	4086	889
2.1	自有资金	6537	2018	3027	1226	267
	其中:建设投资	5045	2018	3027		
	流动资金	1493			1226	267
2.2	借款	15249	4594	7173	2860	622
2.2.1	长期借款	11767	4594	7173		
	其中:建设投资	11145	4458	6687		
	建设期利息	622	136	486		
2.2.2	流动资金借款	3483			2860	622

78.4 成本费用计算

78.4.1 计算范围及原则

成本费用的计算范围:生产原料为铜镍合金浸出渣,产品为铂、钯、金等贵金属。产品以铂、钯为基准计算其单位生产成本。成本计算中全部采用不含税价格。

78.4.2 计算依据

生产原料铜镍合金浸出渣是铜镍合金经浸出后产出的渣,渣中含有镍、铜、铂、钯、金等有价金属。原料费用是本次工艺设计的主要产品铂、钯、金原料,根据铜镍合金浸出渣中铂、钯、金含量确定原料价格。原料计价以产品价格为基础,渣含金计价系数参照铜阳极泥含金不小于 300 g/t 的系数 93%。渣含铂、钯没有参照系数,本次计算的系数考虑按 70% 计取。原料费用计算见表 78-7。

表 78-7 原料费用计算表

序号	项 目	计价基础/元	计价系数/%	单价(不含税)/元	总用量/kg	总成本/万元
1	原料费					
1.1	合金浸出渣含金	90000	93	71538.46	804.90	5758.13
1.2	合金浸出渣含铂	185000	70	110683.76	2175.26	24076.60
1.3	合金浸出渣含钯	46000	70	27521.37	3178.00	8746.29
	小 计					38581.02

燃料、辅助材料及动力的消耗按生产工艺设计指标确定，其价格采用市场价计算。

职工工资及福利基金按年人均 28500 元计算。

固定资产折旧费按分类折旧计算。建构筑物折旧年限按 20 a，机器设备折旧年限按 12 a。固定资产原值为 15396 万元，每年的折旧费用为 1116 万元。固定资产残值均按 5% 考虑。在生产期考虑了设备更新费用共计 6395 万元。

固定资产修理费率，按固定资产原值的 5% 计取。

投资形成的无形及递延资产，投产后按 10 a 摊销。

财务费用为项目生产期间发生的各种利息支出。

其他费用估计 566 万元。

78.4.3　生产成本及费用

贵金属扩建系统达产年平均的总生产成本费用为 43981 万元，其中加工成本为 5400 万元。成本计算见表 78-8。

表 78-8　达产年平均生产成本及费用计算表

序号	项　目	单　位	单　价	单位成本	总 用 量	总成本/万元
1	原料费					
	合金浸出渣含金	kg	71538.46		804.90	5758.13
	合金浸出渣含铂	kg	110683.76		2175.26	24076.60
	合金浸出渣含钯	kg	27521.37		3178.00	8746.29
	小计		77162.03		38581.02	
2	辅助材料费					
	石灰石	t	70.0	5.60	400	2.8
	焦粉	t	600.0		95	5.7
	工业硫酸	t	350.0	35.00	500.0	17.5
	工业盐酸	t	450.0	4.50	50.0	2.3
	试剂盐酸	t	3000.0	180.00	300.0	90.0
	试剂硝酸	t	9600.0	192.00	100.0	96.0
	液碱	t	480.0	172.80	1800.0	86.4
	氨水	t	12130.0	121.30	50.0	60.7
	液体 SO_2	t	1900.0	68.40	180.0	34.2
	氯化铵	t	11000.0	308.00	140.0	154.0
	工业氯酸钠	t	4600.0	165.60	180.0	82.8
	双氧水	t	22000.0	22.00	5.0	11.0
	氢氧化钠	t	2600.0	2.60	5.0	1.3
	DBC	t	114900.0	114.90	5.0	57.5
	S_{201}	t	430000.0	645.00	7.5	322.5
	P_{204}	t	22000.0	22.00	5.0	11.0
	草酸	t	38000.0	38.00	5.0	19.0
	氧气	km^3	600.0	72.00	600.0	36.0
	其他			240.46		120.23
	小计			2421.56		1210.78

续表78-8

序号	项 目	单 位	单 价	单位成本	总 用 量	总成本/万元
3	动力					
	水	m^3	1.00	30.23	151140	15.1
	电	kW·h	0.45	619.57	6884100	309.8
	蒸汽	t	65.00	597.61	45970	298.8
	小计			1247.41		623.70
4	工资及福利费		28500	1026.00	180	513.0
5	修理费			1539.57		769.78
6	折旧费			2232.23		1116.12
7	摊销费用			149.92		74.96
8	财务费用			555.57		277.78
9	销售费用			495.77		247.89
10	其他费用			1131.54		565.77
11	成本合计			87961.60		43980.80
	其中:加工成本			10799.56		5399.78
12	铂、钯产量	kg			5000	

78.5 产品销售收入、税金及利润

78.5.1 销售收入、税金及利润

产品价格取值及收入计算见表78-9。评价计算销售收入不含增值税。

表78-9 销售收入计算表

序号	产品名称	含税价/(元·kg^{-1})	不含税价/(元·kg^{-1})	产量/kg	收入/万元
1	金锭	90000	76923.1	751.07	5777.5
2	海绵铂	185000	158119.7	2031.92	32128.6
3	海绵钯	46000	39316.2	2968.58	11671.3
4	合计				49577.4

78.5.2 销售税金及附加

销售税金及附加是城市维护建设税和教育费附加,根据项目筹建方提供的资料,城市维护建设税按增值税的7%计,教育费附加按增值税的3%计。项目增值税为1444万元(达产年)。城市维护建设税和教育费附加为144万元(达产年)。计算见表78-10。

表78-10 销售税金及附加计算 (万元)

序 号	项 目	第3年	第4年	第5~20年
	生产负荷/%	80	100	100
1	增值税(1.1~1.2)	1133	1444	1444
1.1	销项税	6743	8428	8428
1.2	进项税	5610	6984	6984
2	销售税金及附加	113	144	144
2.1	城市维护建设税	79	101	101
2.2	教育费附加	34	43	43

78.5.3　损益计算

贵金属扩建系统达产后利润总额为 5452 万元(达产年平均)。企业所得税为 33%。所得税后的利润企业提取 10% 盈余公积金,提取 5% 的公益金。达产年平均的利润计算见表 78-11。

表 78-11　利润计算表

项　目	万元/a	备　注	项　目	万元/a	备　注
销售收入	49577.45	达产年平均	利润总额	5452.25	达产年平均
总成本费用	43980.80	达产年平均	所得税	1799.24	达产年平均
销售税金及附加	144.40	达产年平均	税后利润	3653.01	达产年平均

78.6　财务效益评价

78.6.1　盈利能力分析

项目评价的建设期 1.5 a,生产期 18 a。项目的各项盈利能力指标见表 78-12。

表 78-12　盈利能力指标表

指　标	单　位	数　值	备　注
投资利润率	%	25.03	达产年平均
投资利税率	%	32.32	达产年平均
全部投资内部收益率	%	21.01	
全部投资回收期	a	6.37	

78.6.2　清偿能力分析

根据借款条件和借款数额 11767 万元(含利息 622 万元),建成投产后开始偿还。偿还借款的资金为企业未分配利润。经测算,借款偿还期约 5.97 a(含建设期 1.5 a)。详见表 78-13。

表 78-13　借款偿还计算期　(万元)

序号	项　目	合　计	1/2	2	3	4	5	6	7
1	贷款								
1.1	年初贷款累计额			4594	11767	10040	7275	4414	1454
1.1.1	本金			4458	11145	10040	7275	4414	1454
1.1.2	基建期利息			136	622				
1.2	本年贷款		4458	6687					
1.3	本年应计利息		136	486	720	614	445	270	89
1.4	本年还本付息	13906			2447	3379	3306	3231	1543
1.4.1	偿还本金	11767			1727	2765	2861	2961	1454
1.4.2	偿还利息	2139			720	614	445	270	89
2	偿还资金来源	13377			1727	2765	2861	2961	3064
2.1	未分配利润	13377			1727	2765	2861	2961	3064
3	累计贷款偿还额				2447	5826	9132	12363	13906
4	偿还年限/a	5.97							

78.7 不确定性分析

78.7.1 盈亏平衡分析

项目达产后年平均总成本费用为43981万元,其中固定成本为2933万元,可变成本41048万元,销售收入49578万元。由此计算的盈亏平衡点为34.5%。

78.7.2 敏感性分析

为预测一些因素未来发生变化时,对经济效益的影响,就销售收入、经营成本、建设投资各因素变化对经济效益的影响进行敏感性分析,分析结果见表78-14。

表78-14 敏感性分析表

变化因素	变化率/%	全部投资		借款偿还年限
		内部收益率/%	投资回收期/a	
基准方案		21.01	6.37	5.97
销售收入	10	34.32	4.80	3.88
	5	27.86	5.40	4.59
	-5	13.62	8.13	9.90
	-10	5.56	15.68	-0.50
经营成本	10	7.53	13.74	-0.50
	5	14.37	7.93	9.11
	-5	27.36	5.44	4.70
	-10	33.46	4.83	4.01
建设投资	10	19.04	6.73	6.55
	5	19.99	6.55	6.26
	-5	22.11	6.18	5.71
	-10	23.31	6.00	5.44
原料与产品价差	10	23.71	5.95	5.25
	5	22.38	6.15	5.58
	-5	19.60	6.61	6.47
	-10	18.15	6.90	7.08

从表78-14中可以看出,单个因素变化时,销售收入最为敏感,其次为经营成本。在销售收入、经营成本向不理想的趋势变化10%时,项目经济效益降低很多。

根据市场规律,当产品价格发生变化时,原料价格随之会发生相应的变化,因此单个因素的变化即产品价格升降而原料价格不升降的可能性不大。所以测算了产品价格和原料价格同幅变化,同幅度上涨或同幅度下降,引起效益指标变化的结果。从指标看出,产品价格和原料价格同幅变化,向不理想的趋势变化10%,内部收益率下降约2.9个百分点,降到18.15%,所以产品价格和原料价格同幅变化时,对项目的经济效益影响不大。

78.8 综合评价

本案例为贵金属扩建项目,采用了新的先进的工艺,提高了有价金属的回收率,充分利

用了原有厂房和辅助设施 。项目财务内部收益率为21.01%,投资利润率25.03%,投资利税率32.32%,效益较好。

参考文献

[1] 国家发展和改革委员会,建设部. 建设项目经济评价方法与参数(第3版)[M]. 北京:中国计划出版社,2006.

[2] 《投资项目可行性研究指南》编写组. 投资项目可行性研究指南[M]. 北京:中国电力出版社,2002.

[3] 师利熙. 有色金属工业项目技术经济评价[M]. 北京:冶金工业出版社,1998.

第13篇　贵金属化工产品深加工

贵金属生产技术实用手册

第1篇　总论
第2篇　贵金属矿床
第3篇　贵金属采矿
第4篇　贵金属选矿
第5篇　金银冶金
第6篇　铂族金属冶金
第7篇　尾矿设施
第8篇　矿井提升及选矿机电设备
第9篇　贵金属二次资源的回收与利用
第10篇　贵金属取样与测试
第11篇　黄金工业环境保护
第12篇　贵金属技术经济及案例
● 第13篇　贵金属化工产品深加工
第14篇　贵金属材料的应用与发展
附　录

79

银化工产品

79.1 硝酸银

硝酸银是白银深加工的第一种产品，英文名称为 silver nitrate，分子式 $AgNO_3$，相对分子量 169.87，是许多深加工产品的原料。

79.1.1 主要用途

硝酸银的主要用途有：

（1）制作照相底片。全世界 50% 以上的白银用于制造照相底片等感光材料，其基础原料为硝酸银，通过沉淀法制成卤化银后用于各类银盐感光材料。

（2）制镜。白银涂布在玻璃上有极好的反光性，因此目前最好的镜子是用白银制作的。而其基本原料即为硝酸银，通过还原过程将硝酸银中的银沉积到玻璃表面，这一方法可制造反光镜和保温瓶胆。

（3）电镀。镀银制品（包括民用物品和工业用品）具有许多优异的性能，因此每年用于电镀上的白银约为白银消耗总量的 20%。其基本原料为硝酸银，通过硝酸银直接配缸或制成氰化银钾后用于镀银工艺。

（4）印刷。用于印刷需要银色的物品或工业上用于印刷电子元器件（经烧结后还原为单质银，用于导电），其基本原料也为硝酸银，通过将硝酸银制成各类银浆料而得到应用。

（5）医药。作为消炎、腐蚀药品，如烫伤膏药、医用消毒纱布等。其中，硝酸银是直接配成溶液加入到这些药品或浸渍到有关材料上。

（6）电子工业。用于微电子工业的各种元器件（包括滤波片、蜂鸣片、热敏电阻、光敏电阻等）和电接触材料（如各类纯银或银合金触头和触点）。

（7）分析试剂和其他含银物质的基础原料。硝酸银是常用的分析试剂和制造氧化银、氰化银钾、硫酸银、碳酸银、氯化银、超细银粉、片状银粉、各种银浆等产品的原料。

79.1.2 生产方法

硝酸银的生产主要采用酸解法，即由金属银与硝酸直接反应而得，其化学反应方程式为：

$$Ag + 2HNO_3 \longrightarrow AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$

$$3Ag + 4HNO_3(稀) \longrightarrow 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

根据所用银原料的纯度不同，酸解法生产硝酸银通常有纯银法和杂银法两种生产

工艺。

79.1.2.1 纯银法工艺

纯银法工艺过程为：

银＋硝酸→反应→冷却静置→过滤→蒸发→结晶→离心→干燥→硝酸银成品。

(1) 反应。将银块用去离子水冲洗，除去表面污物，置于反应器中；先加入去离子水，再加浓硝酸，使硝酸体积分数约为60%～65%。此时，要控制加酸速度，使反应不至过于激烈。为了降低硝酸的消耗，在反应过程中应保持金属银过量。当加完硝酸后，在反应器夹套中，通入蒸气加热以促使反应完全，同时促使氮的氧化物气体逸出。逸出的氮氧化物气体在吸收塔内用纯碱溶液吸收。当反应液的pH值达到3～4时，将反应液抽入贮槽，用去离子水稀释至密度为1.6～1.7 g/cm^3，冷却静置10～16 h。过滤，滤液用硝酸酸化至pH值为1～1.5之间进入下一工序。

(2) 蒸发、结晶。将上一工序过滤后的清液送入蒸发器，蒸发溶液至液面出现结晶膜后，放入结晶器，静置，冷却结晶16～20 h。结晶析出的晶体经离心分离后，用少量冷水洗涤，然后在90℃干燥4～5 h，即得到硝酸银成品。

生产操作应该注意的事项：

(1) 一次投料白银的量。根据反应容器的容积而定。以100 L的不锈钢反应容器为例，一次投料的白银量以100～120 kg较为合适。

(2) 白银过量。实际生产中，通常使最后反应体系中保留少量的未溶解白银，这样可使后继加工步骤简单一些(过滤后赶硝可以容易得多)。

(3) 反应的温度。一般控制在溶液保持微沸状态为宜。通过控制夹套反应釜的加热蒸气压力或通过调压器控制加热炉的电压较为精确地控制反应体系的温度。

(4) 过滤。白银造液后，所得溶液必须过滤一次，以使白银中的不溶性杂质以及硫酸银、硝酸铋等得以从溶液中分离。这些不溶性杂质一般含有含量较高的贵金属(如Au、Pt、Pd等)，因此这些杂质以及过滤所用的滤纸、滤布等不应作为无用之物随手弃去，应该集中起来统一回收这些比白银更贵重的金属。滤液在蒸发之前应该用硝酸调节溶液pH值至1.0～1.5左右，否则，如果酸度过低，会造成结晶发暗、发黏，出现水不溶物等现象。

(5) 洗涤。用去离子水洗涤晶体数次，使洗涤后的水pH值保持在5～6。分离后的母液与洗涤水送回蒸发器，循环使用。母液中含有金属杂质(铁、铋、铜、铅等)，当循环使用数次后，母液会变浑浊，颜色呈墨绿色；此时表示母液中杂质过多，可用熔融法处理。即将母液蒸干后，在300～400℃下加热熔融，以除去全部游离的HNO_3并使其他杂质的硝酸盐分解为氧化物以便除去。冷却后，加入去离子水溶解熔体，调节溶液pH值至4～5，使金属杂质以盐形式沉淀，经澄清、过滤，得到硝酸银溶液，倒入反应液中，一起蒸发。含银废液也可用工业盐酸处理，沉淀出氯化银，再用铁粉还原，然后焙炼成银块，作原料使用。

(6) 安全。硝酸银与乙炔反应生成乙炔银，在干燥条件下，受轻微摩擦就发生爆炸，故设备维修时严禁将电石糊或乙炔气带入车间。此外，硝酸银有氧化作用，用过的滤纸，遇火极易燃烧，需妥善保管。皮肤接触硝酸银见光后变黑，故操作时要戴好防护用具。

原料规格及消耗见表79-1。

表 79-1 纯银法生产硝酸银的原料规格及消耗

原料名称	规 格	生产 1 t 硝酸银消耗原料(酸解法)/t
银	折算成 Ag:100%	0.636
硝酸	98%	0.66

79.1.2.2 杂银法工艺

杂银法工艺过程为:

粗银→加入硝酸溶解→过滤→滤液加入盐酸沉淀→氯化银沉淀加入锌粉还原→纯银粉加入硝酸制备硝酸银。

杂银法生产硝酸银的核心是生产过程兼有提纯原料银的作用。常用的方法是使杂银中的银通过氯化银中间状态而与其他杂质分离,再将氯化银还原成纯银后生产硝酸银。有关化学反应方程式为:

$$AgNO_3 + HCl \longrightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$

$$2AgCl + Zn \longrightarrow 2Ag\downarrow + ZnCl_2$$

(1) 酸溶杂银。将杂银置于反应釜中,用体积分数约为 20% 的稀硝酸使其溶解,加入去离子水稀释至密度为 1.6 ~ 1.7 g/cm^3后,静置沉降。

(2) 氯化银沉淀。过滤,所得滤液在不断搅拌下加入密度约为 1.12 g/cm^3的盐酸,并稍微过量,使氯化银沉淀完全。抽出母液,在氯化银沉淀中加入体积分数约 10% 的稀盐酸共沸,最后用热水以倾析法洗涤沉淀至接近中性,并用亚铁氰化钾检验至无 Cu^{2+} 为止。将洗涤好的氯化银过滤,备用。

(3) 还原。将过滤好的氯化银用去离子水搅拌浆化,并用硫酸酸化混合物,按 $m(AgCl)/m(锌粉) = 1000/235$ 的比例加入锌粉,搅拌反应混合物;此时,氯化银被置换成银粉析出,大部分锌粉则溶解为氯化锌进入溶液。取少量固体粉末作为试样,用水洗涤后用硝酸检验还原反应是否完全。如试样能够完全溶解于硝酸中,表明还原反应已经完全,否则应补加锌粉并加热继续反应至还原过程彻底。反应结束后,用倾析法洗涤沉淀,最后用 10% 的稀硫酸处理沉淀以溶解未反应的锌粉。静置沉降后,倾析法倒掉上层清液,加水充分洗涤沉淀至洗液中不含硫酸根为止(用 $BaCl_2$ 溶液检验)。过滤,所得固体粉末即为纯度较高的银粉。

(4) 制备硝酸银。将所得银粉按纯银法制备硝酸银。

生产操作应该注意的事项:

(1) 杂银硝酸溶解,过滤后的滤渣中含有较多不溶于硝酸的其他贵金属,有关滤纸和滤渣应集中放置,以后统一处理。

(2) 得到氯化银沉淀后,也可以将氯化银分解为纯度较高的银。即在坩埚中预先放置一层 K_2CO_3 固体,将烘干的氯化银固体置于坩埚中,再在上面覆盖一层固体 K_2CO_3;将坩埚置于中频炉中,加热至坩埚内的固体混合物全部熔融后保温 10 min;将坩埚内的熔融液体趁热倒入钢模中,冷却后敲掉银板表面的熔渣,用自来水刷洗银板表面,再用去离子水洗涤银板。所得银板的银质量分数可达 99.9% 左右,可以用于纯银法生产硝酸银。

杂银法生产硝酸银的原料规格及消耗见表 79-2。

表 79-2 杂银法生产硝酸银的原料规格及消耗

原料名称	规 格	生产1 t硝酸银消耗原料(酸解法)/t
银	折算成 Ag:100%	0.641
硝酸	98%	0.87

硝酸银产品是最早形成国家标准的含银产品。其主要技术指标见表 79-3。

表 79-3 硝酸银产品质量标准(GB 670—1986)

指标名称		优级纯	分析纯	化学纯
硝酸银/%	≥	99.8	99.8	99.5
水溶性反应		合格	合格	合格
外观		合格	合格	合格
澄清度试验		合格	合格	合格
水不溶物/%	≤	0.003	0.005	0.005
盐酸不沉淀物/%	≤	0.001	0.02	0.03
铅(Pb)/%	≤	0.0005	0.001	0.002
硫酸盐(SO_4^{2-})/%	≤	0.002	0.004	0.006
铁(Fe)/%	≤	0.0002	0.0004	0.0007
铜(Cu)/%	≤	0.0005	0.001	0.002

79.2 氧化银、超细氧化银和纳米氧化银

氧化银是棕褐色立方结晶或棕黑色重质粉末,分子式为 Ag_2O,分子量 231.74,密度 7.143 g/cm^3;英文名称为 silver oxide。在空气中能吸收二氧化碳,潮湿状态时更严重。氧化银在干燥或潮湿状态保存在暗处均稳定,但见光则逐渐分解为银和氧;易溶于稀酸、氨水和氰化钾(或钠)溶液,难溶于水和乙醇;在空气中加热到 200℃开始分解,加热到 300℃全部分解为银和氧气;有碱存在时,甲醛水溶液能使其直接还原为金属银;与可燃性有机物或易氧化物摩擦能引起燃烧,因此勿与氨气和易氧化物接触;熔点为 300℃(分解);属于危险品。氧化银在工业上有广泛的应用。

79.2.1 主要用途

氧化银的主要用途为:

(1) 电子元器件中的表面银涂层的主要原料。将氧化银与有机成膜物质(如聚乙烯醇等)和适当的添加剂(如玻璃料等)混合,置于球磨机中研磨,得到具有特定涂布性能和电性能的浆料(氧化银浆)。将氧化银浆料通过丝网印刷或手工刷涂的方法涂布于蜂鸣器、滤波器等器件的陶瓷基底材料表面,再通过烧结的方法使氧化银还原成金属银而均匀分布于陶瓷基底材料表面。

(2) 扣式氧化银电池的主要原料。将氧化银粉末与锌或锰等金属的化合物混合均匀,置于电池外壳内,通过有关工艺得到符合要求的扣式氧化银电池。该种电池体积小、电容量大、放电时间长,广泛应用于手表、电脑和其他需要小体积电池的场合。因此,在工业用银

中,用于氧化银电池生产的白银用量逐年上升。

(3) 有机合成中的常用氧化剂和催化剂。在许多有机合成反应中,常用氧化银作为氧化剂或催化剂。

(4) 含银原料。氧化银还经常作为其他含银化合物的原料、分析试剂、防腐剂、玻璃着色剂、玻璃研磨剂和饮用水净化剂等。

79.2.2 普通氧化银生产方法

由硝酸银溶液与 NaOH 溶液反应而得,其化学反应方程式为:

$$2AgNO_3 + 2NaOH \longrightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O + 2NaNO_3$$

将硝酸银用去离子水配成约为 1.0 mol/L 的溶液,用真空吸入的方法将溶液抽入高位槽(真空吸入管口用 0.03 mm(500 目)滤布覆盖住,兼有过滤作用,下同),按 m(硝酸银)/m(纯碱) = 3/1 的比例称取纯碱,溶于去离子水中,配成饱和溶液;冷却后,用真空吸入(兼过滤)的方法抽入不锈钢反应釜中,搅拌,在反应釜夹套中通入室温下的自来水进行循环。将硝酸银溶液按 1 L/min 的速度滴加到纯碱溶液中,滴加完毕后,继续搅拌 4 h 以使反应完全。将反应混合物在搅拌下通过放料阀放入不锈钢离心机中,用去离子水冲洗反应釜,洗液也放入离心机。离心分离,并用去离子水淋洗晶体表面,直至淋洗液的 pH 值接近中性。将所得氧化银棕黑色固体置于真空干燥箱中,于 80℃ 干燥 6 h。产品氧化银经化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项:

(1) 由于氧化银产品的颗粒度一般越小越好(电子元器件),因此在反应釜中预先加入 $AgNO_3$,用 NaOH 滴加到 $AgNO_3$溶液中去,可以得到较细的氧化银颗粒。如果要求得到颗粒度较大的氧化银,可以反过来滴定,并且降低反应物的浓度、延长反应时间使之达到要求。

(2) 在 $AgNO_3$与 NaOH 的反应过程中会放出热量,在生产试剂级氧化银(普通氧化银,化学纯、分析纯等)时一般不需要加热,而且为了保证反应过程中反应条件的均一性,必须在夹套中通入室温下的自来水带走反应放出的热量。在生产电池专用级氧化银时,必须加热,通过在夹套中通入加热蒸气的方法加以解决,以生产出符合电池专用的特种氧化银。

(3) 整个生产过程所用的水及溶液应除去二氧化碳。

(4) 反应结束后,应及时将料液从反应釜中放出,因为氧化银为沉淀,时间过长,容易使放料阀堵塞,同时容易使氧化银颗粒过大(团聚现象)。

(5) 注意干燥温度不要超过 80℃,用减压或真空干燥较为合适。

原料规格及消耗见表 79-4。

表 79-4 氧化银生产原料规格及消耗

原料名称	规 格	生产 1 t 氧化银消耗原料(酸解法)/t
银 或硝酸银	折算成 Ag:100% 99.8%	0.95 1.55
氢氧化钠	96%	0.50

产品质量标准见表 79-5。

表 79-5 氧化银产品质量标准(HG 3—943—76)

指标名称		分析纯	化学纯
氧化银(Ag_2O)/%	≥	99.7	99.0
澄清度试验		合格	合格
硝酸不溶物/%	≤	0.02	0.03
游离碱(以 NaOH 计)/%	≤	0.012	0.02
硝酸盐(NO_3^-)/%	≤	0.005	0.01
盐酸不沉淀物/%	≤	0.05	0.10
干燥失重	≤	0.25	0.25

79.2.3 超细氧化银和纳米氧化银生产方法

按普通氧化银的生产方法所生产的氧化银的颗粒度一般在 0.06 mm(300 目)左右,国家质量标准中对氧化银的颗粒度未作具体规定,但在实际工业应用中,不同行业对氧化银产品的颗粒度都有明确的要求。由于氧化银的颗粒很硬,一旦颗粒形成后,很难再将其细碎。若要得到颗粒度更小的氧化银产品,如超细氧化银(颗粒度在几个微米)或纳米级氧化银(颗粒度在几十纳米),则必须采用超细和纳米级氧化银的生产方案和工艺。

79.2.3.1 原理

普通氧化银生产中,硝酸银溶液直接与氢氧化钠溶液反应时,溶液中的 Ag^+ 浓度过大,生成的氧化银微粒在反应体系中的生长速度过快,同时颗粒之间很容易团聚,导致得到的氧化银产品颗粒过大。若能降低反应时 Ag^+ 的浓度,使氧化银的生成速度加快而生长速度减慢,同时在氧化银颗粒生成后即被立即保护起来,阻止团聚现象的发生,则可得到颗粒度极小的氧化银颗粒产品。

79.2.3.2 生产方法

将硝酸银配成溶液,加入浓氨水得到银氨溶液,逐渐加入到预先加有保护剂(如 PVP 等)的氢氧化钠溶液中,超细氧化银沉淀即生成。经过洗涤、分离和干燥得到超细氧化银成品。

将硝酸银 50 kg 溶于 300 L 水中,在搅拌下逐渐加入浓氨水 100 L,配成银氨溶液。另将固体氢氧化钠 40 kg 和 0.2 kg 保护剂(聚乙烯吡咯烷酮,简称 PVP)加入水 500 L,搅拌溶解,配成碱溶液。将银氨溶液在搅拌下滴加到碱溶液中,同时在反应釜夹套中通入自来水循环。银氨溶液滴加完毕后,再充分搅拌 4 h,离心过滤出氧化银;用水洗涤 3 次,再用乙醇洗涤 3 次;在温度为 80℃时真空干燥,即得纳米级氧化银。按此方法所生产的纳米级氧化银平均粒径约为 88 nm,最大粒径与最小粒径之差不大于 5 nm。改变反应物的浓度和反应条件,可以得到指定粒径的微米级或纳米级氧化银。

79.3 氰化银钾和氰化银

氰化银钾、氰化银英文名称分别为 potassium silver cyanide, silver cyanide;分子式分别为 $KAg(CN)_2$, AgCN;分子量分别为 198.97, 133.87。

79.3.1 主要用途

氰化银钾是白色晶状粉末,易溶于水。遇酸会生成氰氢酸和相应的银化合物,剧毒。氰化银钾是镀银及其合金工艺中一种主要的银盐,目前产品虽未形成国家标准,但在镀银行业已逐步取代了原先使用的硝酸银、氯化银和碳酸银等其他银盐。氰化银钾的纯度对镀层的质量和镀液的寿命影响很大,尤其在电子元器件的表面镀银中,对 $KAg(CN)_2$ 的纯度要求十分严格。

79.3.2 生产方法

目前,氰化银钾的生产方法主要有电解法、中间产物法和直接法。

电解法以纯银作为阳极,氰化物溶液作为电解液,通入直流电后银从阳极溶出,进入溶液与 CN^- 结合,再将电解液取出进行浓缩结晶而得到氰化银钾。近年来,电解法发展很快,除传统电解法外,隔膜电解等新工艺纷纷应用于电解法生产氰化银钾。

中间产物法是将纯银或粗银制成适当的中间产物,如硝酸银、氯化银、氰化银或氧化银,再与氰化钾反应而得到氰化银钾。相应的以这些中间产物命名的生产方法有硝酸银法、氰化银法、氯化银法和氧化银法。这些方法各有优缺点,但均存在生产周期长、银耗量大和产品纯度易受人为操作影响的不足。

(1) 硝酸银法。将硝酸银和氰化钾按质量比为 1:2 投料,经过浓缩、结晶而直接得到氰化银钾成品。此方法操作简单,但因浓缩结晶过程不易控制氰化银钾的结晶度,易使产品中混有硝酸钾。

(2) 氰化银法。将略少于化学计量的氰化钾和硝酸银反应,得到氰化银沉淀,经洗涤后溶于等量的氰化钾中,经浓缩结晶而得到氰化银钾。此方法可克服硝酸银法的缺点,产品纯度较高,但收率低。其原因是在得到氰化银沉淀的过程中,氰化钾的加入量少于理论量,有部分硝酸银没有变成氰化银沉淀而留在了滤液中。若氰化钾的加入量等于或大于理论量,则有部分氰化银将溶解于过量或局部过量的氰化钾中,影响所得氰化银沉淀的量。通过氰化银法可以得到镀银工艺中所需要的另一种银盐——氰化银。此产品在许多电镀企业仍在使用。

(3) 氯化银法。为了克服氰化银法的缺点,提高产率,先将硝酸银制成氯化银后再将氯化银溶解于稍过量的氰化钾中,经浓缩结晶得到氰化银钾。此方法收率较高,但存在与硝酸银法相似的缺陷,即浓缩结晶过程中易在产品中引入氯化钾而影响纯度。

(4) 氧化银法。在饱和氰化钾溶液中加入略少于化学计量的氧化银固体,加热至 60℃,搅拌至全部溶解;趁热过滤,滤液浓缩至浓缩水量达到一定体积时,在不断搅拌下冷却结晶而得到氰化银钾。用此方法生产的氰化银钾纯度高,但生产成本也较高。

直接法是以电解银粉为原料,采用氰化提银和氰化提金相同的原理,在氧气存在下用氰化钾溶液直接与银粉反应而得到氰化银钾。这是一种生产氰化银钾的新方法(又名鼓氧氰化法);其特点是原料简单、产品纯度高、生产操作容易、生产成本低和环保要求低。

下面是鼓氧氰化法生产氰化银钾的原理和生产工艺。

在空气存在下,银在加热时能溶于碱金属氰化物的溶液中,化学反应方程式为:

$$4Ag + O_2 + 8CN^- + 2H_2O \longrightarrow 4[Ag(CN)_2]^- + 4OH^-$$

反应可以进行的原因是 Ag^+ 与 CN^- 结合生成的 $[Ag(CN)_2]^-$ 很稳定，致使银电对的电极电势低于氧电对的电极电势：

$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag \qquad E^\circ = 0.799\ V$$

$$[Ag(CN)_2]^- + e \rightleftharpoons Ag + 2CN^- \qquad E^\circ = -0.31\ V$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^- \qquad E^\circ = 0.401\ V$$

将电解银粉表面冲洗干净，放入反应器中，加入略少于化学计量的饱和氰化钾溶液，搅拌并在反应器底部鼓入空气，加热使反应体系温度保持在80℃。反应8 h后，放出反应混合物，过滤，未反应的银粉转入下一循环继续使用。滤液转入带有冷凝装置的蒸馏器中浓缩。当浓缩收集到的冷凝水量达到一定体积时，停止加热，在不断搅拌下冷却结晶。所得固体经过离心分离，并加少量水洗涤后，在95℃真空干燥4 h。经过检验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项：

（1）金属银过量。为了减少氰化钾的消耗定额和减少最终废液的含氰量，投料白银（最好是电解银粉）必须过量。在保证氰化钾完全反应的前提下，银粉过量的数量与反应时间、温度有关。结果表明，在反应温度为80℃，反应时间为8 h的条件下，银粉过量10%较为适宜，此时反应混合物中的游离氰量小于2%。

（2）空气的鼓入。氧气是鼓氧氰化法生产氰化银钾的反应原料，其廉价来源为空气。为了保证氰化银钾产品的纯度，所用空气必须先经过氢氧化钠溶液吸收，使 CO_2 等对反应有害的气体除掉。空气的鼓入量以整个反应体系均匀冒泡为原则，不宜过大而使大量水分丧失。

（3）氰化银钾溶液的浓缩结晶。虽然反应过程中所得副产物KOH的溶解度[103 g/100 mL(水)，10℃，下同]比硝酸银法的副产物 KNO_3〔20.9 g/100 mL(水)〕和氯化银法的副产物KCl[31.0 g/100 mL(水)]大得多，但过量KOH存在必然影响产品的纯度。因此，控制浓缩结晶过程中的浓缩量，对于提高氰化银钾的纯度极为重要。若以100 kg电解银粉(干质量)投料，KCN(98%)108 kg溶解于400 L水中反应，浓缩后冷却温度为10℃，浓缩所得水量与氰化银钾含量的关系见表79-6。从表79-6中可见，在此投料条件下，浓缩水量(包括空气鼓入反应时所带出的水量)在320～350 L时所得产品的纯度和已反应银粉的一次回收率均令人满意。

表79-6 浓缩水量与产品质量分数的关系

浓缩水量/L	产品中银质量分数/%	$KAg(CN)_2$ 质量分数/%	已反应银粉的一次回收率/%
250	0.5420	99.9	91.6
280	0.5420	99.9	93.8
300	0.5419	99.9	95.3
320	0.5418	99.9	96.7
350	0.5419	99.9	99.2
370	0.4942	91.1	99.3
380	0.4676	86.2	99.4

鼓氧氰化法生产氰化银钾的消耗定额见表79-7。

表 79-7 鼓氧氰化法生产氰化银钾的消耗定额

原料名称	生产 1 t 氰化银钾消耗的理论定额/t	生产 1 t 氰化银钾消耗的实际定额/t
电解银粉(折算成纯银)	0.543	0.560
氢氧化钠(96%)	无	0.050
氰化钾(不小于98%)	0.67	0.70

79.4 超细银粉、片状银粉和纳米银粉

超细银粉、片状银粉和纳米银粉英文名称分别为 superfine silver powders, flake silver powders, nano-scale silver powders。

79.4.1 主要用途

超细银粉指颗粒度为 100 nm ~ 1 μm 的球形或近似球形的金属银粉末;依据颗粒度的不同,超细银粉的颜色从灰色至灰黑色不等,颗粒越小,颜色越黑。片状银粉指银粉颗粒的形状为片状,化学成分、平均尺寸和密度符合有关规定的银粉,其颜色为灰白色,带有金属光泽,有时又称为光亮银粉。颗粒度在 100 nm 以下的银粉称为纳米银粉;它是随着纳米技术的发展而于近年开发出来的银粉新产品。白银在电子元器件行业的最终应用在于将白银制成适当的化合物或混合物,涂布到相应电子元器件的基础材料上,从而具有一定的电学性质。银粉是白银在电子元器件上应用效率最高、使用最为方便的含银材料。另外,超细银粉和纳米银粉也是某些催化剂的主要成分。因此,将白银通过适当的方法加工成特定颗粒度和特定形状的银粉,是白银深加工的主要内容之一。

79.4.2 超细银粉的生产方法

目前,超细银粉的生产主要采用化学还原法,即将白银制成硝酸银后,加入适当的还原剂,将 Ag^+ 还原成单质银粉。为了控制还原速度以及所得产品的颗粒度大小和粒度分布,生产中常将硝酸银制成适当的配合物(如 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 或 $[Ag(CN)_2]^-$)后,再加入还原剂进行反应。由于超细粉末具有极大的表面能,超细粉末之间的团聚现象很明显,在反应过程中应加入必要的保护剂,以防止银粉颗粒之间的团聚。

取一定量的 $AgNO_3$,将其配成浓度约为 1.0 mol/L 的水溶液,加入浓氨水使其形成银氨溶液,过滤。取理论量 2 ~ 3 倍的甲醛(或水合肼、草酸、维生素 C),按每千克硝酸银加入 6 g 的比例加入聚乙烯吡咯烷酮(简称 PVP)或聚乙烯醇(简称 PVA)。在搅拌下,将银氨溶液滴加到上述溶液中;滴加完毕后继续搅拌 2 h,静置沉降。用倾析法去除上层清液,用去离子水反复清洗后,再用少量油酸浸泡,倾析去除油酸后,将湿银粉置于真空烘箱(80℃)中干燥 4 h。冷却后,根据不同要求过筛分级,得到不同粒径范围的超细银粉产品。

生产操作应该注意的事项有:

(1) 反应物的浓度。$AgNO_3$ 加入氨水或 KCN 制成相应的配合物,各有关反应物的浓度应该尽量控制得低一些,并且保证所用试剂有足够的纯度。为了保证所得还原银粉的纯度,生成的银氨溶液或银氰配合物溶液必须过滤一次。

(2) 还原剂的选择。为了保证所得银粉的纯度,所用还原剂一般为有机还原剂。如果用无机活泼金属作为还原剂,在反应结束后应及时用 H_2SO_4 将多余的还原剂清除。

（3）保护剂的选择。由于反应所得银粉的颗粒度很小，微粒之间的团聚现象明显。加入保护剂兼作分散剂，可以使所得银粉分布比较均匀。

（4）产品的过筛分级是产品包装之前必须的步骤。过筛时一般选用一系列 0.02 mm（500 目）以上的不锈钢筛，以振动方式过筛。

（5）产品的包装和储存。产品装入带有密封盖的塑料瓶中，每瓶净质量分别为 50 g，100 g，500 g，1000 g 或 5000 g，外加安全包装。瓶上应贴标签，注明供方名称、牌号、批号、净质量和生产日期。每批产品应附产品质量证明书，注明供方名称、产品名称、产品牌号、批号、毛质量、净质量、件数，分析检验结果和生产日期等内容。产品应存放在清洁、干燥和避免日晒的场所。

根据超细银粉比表面积的不同，国家标准（GB/T 1773—1995）中将超细银粉产品分为 4 类，牌号分别表示为 FAgH－1、FAgH－2、FAgH－3 和 FAgH－4。其化学成分标准见表 79-8，比表面积及密度等标准见表 79-9。

表 79-8 超细银粉的化学成分

产品牌号	化学成分/%												
	Ag 不小于	杂质含量不大于											
		Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Cu	Ni	Fe	Pb	Al	Sb	Bi
FAgH－1 FAgH－2 FAgH－3 FAgH－4	99.95	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.01	0.005	0.01	0.001	0.005	0.001	0.002

注：杂质总量不大于 0.05%，银的质量分数是指百分之百减去杂质实测总量的余量。

表 79-9 超细银粉产品的性能指标

产品牌号	比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	平均尺寸/μm	松装密度/$g \cdot cm^{-3}$	振实密度/$g \cdot cm^{-3}$
FAgH－1	>2.5	<0.24	0.1～0.6	0.8～1.2
FAgH－2	>1.6～2.5	0.24～0.35	0.6～1.2	1.2～2.4
FAgH－3	≥1.2～1.6	0.35～0.5	1.2～2.4	2.4～4.8
FAgH－4	<1.2	0.5～1	2.5～3.8	4.8～6.4

79.4.3 片状银粉的生产方法

片状银粉一般采用化学法形成超细颗粒、物理法研磨成片的方法生产，即将超细银粉加入分散剂和研磨剂，在球磨机中研磨一段时间，经过干燥、筛分、检测合格后包装入库。

将行星式球磨机的不锈钢罐用去离子水清洗干净，晾干，用少量油酸润湿内壁。在罐体内装入体积约为罐体积一半的超细银粉，加入银粉质量 0.6% 的聚乙烯吡咯烷酮（PVP）保护剂（预先溶于水配成溶液），按一定比例加入大小不一的玛瑙球或不锈钢球，加水至罐体积的 3/4，将罐内混合物调成糊状，盖紧并固定好球磨罐盖子。按球磨机的说明，控制球磨罐的转速，使罐内球与罐壁以最佳撞击力撞击；当球磨进行到预定时间后，停止球磨并进行冷却罐体；将球磨罐内的混合物取出，挑出玛瑙球或不锈钢球，用水将黏在球上的银粉清洗下来。所得银粉先用水和乙醇分别洗涤 3 次，再用丙酮和油酸充分洗涤后，在 80℃ 以下进

行真空干燥。所得片状银粉根据不同要求过筛分级,得到不同粒径范围的片状银粉产品。经检验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项为:

(1) 研磨剂/保护剂的选择。棕榈酸、油酸以及其他有机酸都曾经作为保护剂。经过反复实验,PVP 等非酸类保护剂的效果很好,加入比例为 6 g(PVP)/1000 g(Ag)。水或乙醇均可作为研磨剂。

(2) 球磨机的选择。普通球磨机仅能较好地混合物料,无法将颗粒状银粉打成片状。应选择行星式球磨机,利用强大的离心力将颗粒状银粉压成片状。所用球磨罐体和球磨球的材料应该用高强度不锈钢,保证在球磨过程中没有罐体材料混入银粉。

(3) 球磨发热的解决。球磨过程中产生大量的热量,如何将这些热量及时移走,在球磨中应该重点考虑。球磨罐内温度过高,易使银粉相互团聚、结块、氧化。通常采用间歇操作、周期性正转/反转、真空球磨或风冷却等方法加以解决。

(4) 产品的包装和储存。所得片状银粉产品装入带有密封盖的塑料瓶中,每瓶净质量分别为 50 g,100 g,500 g,1000 g 或 5000 g,外加安全包装。瓶上应贴标签,注明供方名称、牌号、批号、净质量和生产日期。每批产品应附产品质量证明书,注明供方名称、产品名称、产品牌号、批号、毛质量、净质量、件数,分析检验结果和生产日期等内容。产品应存放在清洁、干燥和避免日晒的场所。

根据片状银粉平均尺寸不同,国家标准(GB/T 1773—1995)将片状银粉产品分为 3 类,牌号分别表示为 FAgL-1、FAgL-2 和 FAgL-3。其化学成分标准见表 79-10,产品的平均尺寸及密度标准见表 79-11。

表 79-10 片状银粉的化学成分

产品牌号	化学成分/%												
	Ag 不小于	杂质含量不大于											
		Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Cu	Ni	Fe	Pb	Al	Sb	Bi
FAgL-1 FAgL-2 FAgL-3	99.95	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.01	0.005	0.01	0.001	0.005	0.001	0.002

注:杂质总量不大于 0.05%,银的质量分数是指在 540℃灼烧至恒量后分析所得的银量。

表 79-11 片状银粉产品的平均尺寸和密度

产品牌号	平均尺寸/μm	松装密度/g·cm^{-3}	振实密度/g·cm^{-3}
FAgL-1	≤6.0	1.2~1.7	2.5~3.5
FAgL-2	≤5.0	1.4~1.9	2.7~3.8
FAgL-3	≤4.0	1.6~2.2	3.0~4.0

79.4.4 纳米银粉的生产方法

由于纳米银粉的颗粒度很小,在 10^{-9} m 的范围内,它的电学、光学和催化等方面的性质与大颗粒银粉有很大不同。因此,世界各国对纳米银粉及由纳米银粉组成材料的研究非常重视。生产过程中的关键问题在于控制颗粒之间的团聚。新研究发明的还原—保护法生产

纳米级银粉的生产工艺为：

保护剂、还原剂预混合→反应釜（预置银氨溶液）→离心、过滤→油酸保护→真空干燥→质检。

生产操作应该注意的事项：

（1）将还原剂、保护剂在反应体系以外先进行预混合，可使 Ag^+ 在形成 Ag 核后立即被保护，解决还原剂作用于含 Ag 化合物时出现的微颗粒过早团聚的问题。还原剂种类包括抗坏血酸（维生素 C）、水合肼、四氢硼钠（$NaBH_4$）、柠檬酸及其钠（钾）盐；保护剂种类包括聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、烷基硫醇（RSH）、油酸、棕榈酸。

（2）将 $AgNO_3$ 在反应体系以外先变成银氨溶液，以解决 Ag^+ 局部浓度过大的问题。

（3）以油酸为钝化剂，在得到银粉后对其进行钝化处理，以解决银粉在烘干、保存、使用等过程中易被氧化的问题。

按本方法现已生产出颗粒度在 50 ~ 100 nm 的颗粒状超细银粉，技术效果良好。

目前，尚无纳米银粉的质量标准。通常根据纳米材料的检测方法对纳米级银粉进行透射电镜（TEM）、扫描电镜（SEM）和 X 射线衍射分析。产品的包装和储存要求与超细银粉和片状银粉相同。

79.5 银盐感光材料和卤化银

有人把 21 世纪称为信息时代，信息的传送、交换、存储、提取都与各种信息材料密切相关，其中又以信息存储用的材料最多。信息存储材料是以影像信息存储材料为重点的。从早期的照相到后来的录像、电视的出现以及磁带、光盘、液晶的使用、静电复印技术的使用到最近的多媒体影像技术的出现，可以说影像技术使这个世界变得丰富多彩，使人们之间的距离变得更近。信息存储材料包括银盐感光材料（卤化银盐）、非银盐感光材料、磁记录材料、电成像记录材料、热敏及压敏记录材料和光盘记录材料。其中，银盐感光材料从 20 世纪初至今一直占有非常重要的地位，感光材料业也是白银在工业上使用量最大的行业。

银盐感光材料可分为胶片、相纸、平板，它们都是通过将卤化银明胶乳剂涂布在支持体上而制成的。卤化银体系感光材料具有许多优点：传感器和储存介质为一体，都是卤化银晶体，记录影像的信息容量很大，并且感应的电磁波范围宽广，包括红外线、可见光、紫外线、X 射线和 γ 射线、α 射线、β 射线、电子线、中子线，甚至对压力、摩擦、药品等都很敏感；感光速度高；影像耐久性好，可保存 150 年，甚至 500 年；不受制式约束，世界各国通用；可获得高质量的直观影像，照片可不借助任何仪器设备而直接观察；品种繁多，使用范围广，可满足不同需要。胶片、相纸、平板虽然用途、照相性能、感光乳剂层等不同，但其基本结构相似，都是由乳剂层、支持体和一系列辅助层组成的。

79.5.1 银盐感光材料的结构

（1）乳剂层。通常由卤化银微晶体分散于保护介质明胶中，引入相关的功能补加剂均匀混合而成。乳剂层很薄（5 ~ 20 μm），可曝光。显影乃至成像等重要过程发生的一系列物理、化学变化均在此进行，是决定感光材料性能和质量的关键组成部分。其中，卤化银是由硝酸银溶液和卤化物溶液在明胶介质保护下反应所得的微细晶体。明胶则是由近 20 种 α－氨基酸以及微量杂质组成的非均相高分子化合物，它不但有保护作用，还具有其他特殊

的物化性质,有利于显影和成像。功能补加剂主要用来提高照相性能或光学性能、物理性能、乳剂物性等,包括增感剂、稳定剂、成色剂、调色剂、显影促进剂以及紫外线吸收剂、荧光增白剂、明胶可塑剂、涂布助剂等。

(2) 支持体。一般采用片基、纸基或玻璃,有时根据特殊的用途,也可用铝、陶瓷、布等。

(3) 辅助层。涂布若干辅助层,来完善感光材料的物理、化学性能。

79.5.2 卤化银乳剂的制备

卤化银乳剂的制备过程是卤化银微晶在明胶溶液中的形成过程,可分为四步骤:

(1) 乳化过程。卤化银晶核的生成和初步生长。在卤化银晶体形成之前,组成点阵的成晶离子在溶液中自由移动,要从溶液中析出晶核,必须有足够的过饱和度,使单位体积的成晶离子强度增大,成晶离子间相互吸引趋近的几率大大超过聚集体分解的几率,生成晶核。

(2) 卤化银晶体的生长。当体系中生成了足够的尺寸不一或相近的晶核,小晶体都可能聚结成大晶体。卤化银晶体的形成是一个复杂而又精细的过程,卤离子的种类、配比、浓度、银离子的浓度、两种成晶离子引入顺序和速度等都将影响成晶离子的形状。此外,分散剂的类型和浓度、水化作用、pH 值等介质状况,以及温度、时间、搅拌等工艺及设备条件都决定卤化银晶体的特性。

(3) 脱盐或过滤。反应过剩物和副产物的脱出。为了使卤化银晶体的物理成熟过程终止,为化学成熟过程创造条件,必须把卤化银晶体形成过程中的反应过剩物(如 X^-,NH_3)和副产物(如 K^+、Na^+、NO_3^- 等)设法除去,一般通过水洗法、渗析法、沉降法、酶解法来脱除。

(4) 化学增感或化学成熟过程。卤化银微晶获得对光的敏感性。在特定的环境中对卤化银晶体表面进行化学处理,形成若干“感光中心”,如加入硫和硒增感、金及贵重金属增感、还原增感与氢增感等,从而提高感光度。

这 4 个过程在整个卤化银制备过程中互相连贯,互相影响,每一环节都必须严格控制。在制备过程中,必须在特定的安全灯照明下进行,对原材料纯度有严格要求,需为分析纯或照相级,所用器皿必须是银质、不锈钢、玻璃或搪瓷,严禁与铜、铅、铁等金属接触,乳剂制备中还要保持高度清洁,以免影响照相性能。

79.5.3 溴化银的生产方法

溴化银英文名称为 silver bromide,化学式 AgBr,分子量 187.78。溴化银为浅黄色粉末,见光色变暗,密度为 6.473 g/cm^3,熔点 432℃,1300℃以上分解;不溶于水、醇和多数酸中,溶于氰化钾、硫代硫酸钠及氯化钠等溶液,略溶于氨水。主要用于照相制版和电镀工业等,还可用于铟的微量分析。

溴化银主要利用硝酸银与溴化钾或溴化钠作用制得,其化学反应方程式为:

$$AgNO_3 + NaBr \longrightarrow AgBr\downarrow + NaNO_3$$

$$AgNO_3 + KBr \longrightarrow AgBr\downarrow + KNO_3$$

将溴化钾溶于水并过滤,抽入高位槽。将硝酸银晶体用水溶解,滤液注入反应器中,加热至 50~60℃。整个操作在暗室中进行;反应器带有搅拌装置,内衬玻璃衬里。在连续搅拌下,将溴化钾溶液缓缓加入到反应器中使之与硝酸银溶液反应;滴加完毕后,继续搅拌 2 h 使反应完全;静置 8~10 h 后,将溶液上层清液滤出。向所得沉淀中加入适量的水,充分搅

拌后静置沉降,重复洗涤操作直到滤液中不含硝酸根为止。将所得溴化银沉淀于75~80℃下真空干燥,化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项:

全部操作应在暗室或红光下进行。溴化钾投料应过量5%~10%以保证硝酸银完全反应。所得产品应该用棕色瓶包装,外套黑纸,储存于阴凉、干燥和避光处。运输中小心轻放,严禁撞击和震动,以防包装瓶破碎。

79.5.4 碘化银的生产方法

碘化银英文名称为silver iodide,化学式AgI,分子量344.77。碘化银为亮黄色无嗅微晶形粉末,有α、β、γ三种变体:在室温至137℃之间形成黄色立方晶系硫化锌型晶格的γ-碘化银;温度在137~146℃之间,形成黄绿色的具有六方晶系结构的β-碘化银;温度高于146℃至熔点(555.5℃),形成稳定的具有立方晶系的不规则结构的α-碘化银,它具有良好的导电性。

碘化银无论是固体还是液体都有感光性,可感受从紫外线至约480 μm波长的光线。在光的作用下,分解成极小颗粒的"银核",而逐渐变为带绿色的灰黑色。不溶于水和稀酸,微溶于氨水;和浓氨水一起加热时,由于形成碘化银-氨配合物结晶体而转变为白色,易溶于碘化钾、氰化钾、硫代硫酸钠溶液和热硝酸中。感光工业中,碘化银和溴化银混合可制造照相感光乳剂。在人工降雨中,用作冰核成形剂能防雹、防霜冻、防雪、防风暴,甚至还可以防台风。电池工业中,可用作热电电池的原料。在分析化学中,用作微量氯、铯的分析试剂。另外,还可用于医药工业,并在某些反应中用作催化剂。

碘化银主要利用硝酸银与碘化钾或碘化钠作用制得,其化学反应方程式为:

$$AgNO_3 + NaI \longrightarrow AgI\downarrow + NaNO_3$$

$$AgNO_3 + KI \longrightarrow AgI\downarrow + KNO_3$$

碘化钾溶于水并过滤,滤液注入反应器中。反应器带有搅拌装置,内衬玻璃衬里。将硝酸银晶体用水溶解,滤液抽入高位槽。在连续搅拌下,将硝酸银溶液缓缓加入到反应器中使之与碘化钾溶液反应;滴加完毕后,继续搅拌2 h使反应完全;静置8~10 h后,将溶液上层清液滤出。向所得沉淀中加入适量的水,充分搅拌后静置沉降,重复洗涤操作直到滤液中不含硝酸根为止;然后,放入离心机内离心脱水。将所得碘化银沉淀于75~80℃下真空干燥,化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项:

全部操作应在暗室或红光下进行。碘化钾投料应过量3%~5%以保证硝酸银完全反应。母液可用于制备硝酸钾。所得产品应该用棕色瓶包装,外套黑纸,储存于阴凉、干燥和避光处。运输中小心轻放,严禁撞击和振动,以防包装瓶破碎。

原料规格及消耗、产品质量标准见表79-12和表79-13。

表79-12 碘化银产品的消耗定额

原料名称	规格/%	生产1 t碘化银消耗原料(沉淀法)/t
硝酸银	99.5	0.8
碘化钾	Cl^- <0.1	0.85

表 79-13　碘化银产品的质量标准(企业标准)

指标名称		分析纯	化学纯
碘化银/%	≥	99.5	99.5
水溶液反应		合格	合格
水溶物/%	≤	0.025	0.025
氯化物/%	≤	0.05	0.1
铜(Cu)		合　格	合　格

79.5.5　氯化银的生产方法

氯化银英文名称为 silver chloride，化学式 AgCl，分子量 143.4。氯化银为白色微细结晶，密度 5.56 g/cm^3，熔点 455℃，沸点 1550℃；难溶于水，10℃时溶解度为 0.8 mg/L，100℃时为 21.7 mg/L；不溶于乙醇，能溶于氨水、浓盐酸、氰化钾及硫代硫酸钠溶液，分别生成 $[Ag(NH_3)_2]^+$、$[AgCl_2]^-$、$[Ag(NH_3)_2]^+$ 及 $[Ag(S_2O_3)_2]^{2-}$ 等配离子。氯化银具有光、电导性。在有机物或水存在下，氯化银与水接触会分解变黑。主要用于照相、镀银和医药等行业。

氯化银由硝酸银和氯化钠反应而得到，其化学反应方程式为：

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

将氯化钠溶于水并过滤，抽入高位槽。将硝酸银晶体用水溶解，滤液注入反应器中；整个操作在暗室中进行。反应器带有搅拌装置，内衬玻璃衬里。在连续搅拌下，将氯化钠溶液缓缓加入到反应器中使之与硝酸银溶液反应；滴加完毕后，继续搅拌 2 h 使反应完全；静置 8～10 h后，将溶液上层清液滤出。向所得沉淀中加入适量的水，充分搅拌后静置沉降，重复洗涤操作直到滤液中不含硝酸根为止。将所得氯化银沉淀于 75～80℃下真空干燥，化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项：

全部操作应在暗室或红光下进行。所得产品应该用棕色瓶包装，外套黑纸，储存于阴凉、干燥和避光处。运输中小心轻放，严禁撞击和振动，以防包装瓶破碎。

79.6　银浆系列产品

79.6.1　主要用途

银浆为均匀的超细银颗粒或银化合物的悬浮物，或带有助熔剂、黏合剂、溶剂等组成的有机胶体混合物。按其用途可以分为导体浆料、电阻浆料、电极浆料、玻璃包封浆料、PTC 浆料和太阳能电池用浆料等；按银浆的烧结或固化温度，可将银浆分为低温银浆、中温银浆和高温银浆，但各低温、中温和高温的分界线并不十分明确；按银浆中贵金属的种类可分为单组分纯银浆和含有其他贵金属的多组分银浆；按含银物质的种类可分为氧化银浆、分子银浆和银粉银浆等。它们广泛用于制造电容器、电位器、电阻器以及压电陶瓷材料的电极。随着银浆在工业上用途的不断扩大，银浆产品的品种和功能不断扩大。据不完全统计，目前市场上银浆的品种多达上千种，其中还不包括许多银浆用户根据自身产品的需要自产自用的银

浆。因此,银浆系列产品的深加工必须紧密结合市场的需求,有的放矢的开展研究和生产。银浆产品的保质期一般较短(几个月或一年)。

79.6.2 银浆的组成

银浆中各种组分根据其功能可以分为导电物质、成膜物质、改性物质和溶剂等几大类型:

(1) 导电物质。银浆中的导电物质无疑是以银或含银化合物为主,必要时可以添加其他贵金属或贱金属辅助导电。加入银浆中的含银物质有银粉,包括超细银粉、片状银粉和纳米级银粉,还有氧化银粉、硝酸银、碳酸银和硫酸银等。这些不同的含银物质在银浆固化或烧结后的形态基本是相同的,都是单质状态的银。之所以要采用不同的含银物质加入到浆料中,主要是考虑到浆料的其他性质和将银浆涂布到基体材料的工艺不同。

(2) 成膜物质。成膜物质是银浆中将含银物质与基体材料在涂布和烧结过程中结合在一起的物质,其性质与涂料或油漆中的成膜物质相似,但银浆中的成膜物质在银浆的固化或烧结过程中一般都分解或气化为简单物质而脱离基体材料。选择银浆的成膜物质时应充分考虑银浆的固化或烧结温度,使之符合特定的要求。如在低温银浆中,成膜物质必须在较低的温度下才能气化或分解,同时成膜物质的黏度必须符合涂布的要求,挥发性物质对人体和环境必须友好。正确选择和使用成膜物质是银浆深加工过程中的关键问题,一个银浆产品的技术含量往往取决于所谓的配方,而配方中的成膜物质则是关键。

(3) 改性物质。为了改善银浆的涂布施工条件,改变银浆烧结后电阻的大小,改变烧成银层的可焊性能,或增加银层与基体材料的结合力等性质,在银浆生产中添加一定量的改性物质是必不可少的。例如:添加邻苯二甲酸二丁酯等具有增塑性的物质可以改善银浆的流变性,添加松香等物质可以改善烧结后银层的可焊性,添加硼酸铅、氧化铋等玻璃料可以改善银层与陶瓷或玻璃基体之间的结合力,添加石墨等物质可以改变银浆的电阻等。改性物质的种类和添加量取决于银浆的用途和使用方法,各种银浆配方中改性物质的添加情况都不一样。

(4) 溶剂。溶剂是溶解或分散含银物质、成膜物质和改性物质的液体,不同溶剂的挥发性、溶解性能、分解条件以及对人体的毒性和对环境的污染程度都不一样。在保证银浆有关性能的前提下,选择低毒和低污染的溶剂是银浆生产过程中必须重点考虑的问题之一。

79.6.3 生产方法

79.6.3.1 制备含银物质

根据银浆性能和用途的不同,将白银制成适当的形态或物质是银浆生产的第一道工序。银粉(超细、片状和纳米级银粉)、硝酸银、氧化银制备方法在本章前几节已有叙述,下面介绍银浆所用银泥的生产方法。

在硝酸银溶液中于搅拌下逐步加入饱和碳酸钠溶液,使之充分反应后,过滤,并用少量水和乙醇洗涤沉淀。所得沉淀于 80℃ 真空干燥得到碳酸银泥。取少量松香溶于正丁醇中,按 5 L 正丁醇加入 5 kg 碳酸银的量加入碳酸银泥,于 94℃ 下充分搅拌,在 2 h 内滴加过量 20% 的三乙醇胺,降温至 84℃ 后继续搅拌 2 h,自然冷却,用少量无水乙醇洗涤沉淀,得到制备分子银浆所用银泥。

79.6.3.2 配料调浆

根据银浆性能要求,选择适当的成膜物质和改性物质,按有关比例加入含银物质和溶剂,充分搅拌使之均匀分散。为了保证分散效果,通常选择球磨方式进行分散。常用电阻银浆、电容器银浆和分子银浆的配方见表79-14~表79-16。

表79-14 烧结温度为400~500℃的电阻用银浆

组 成	质量分数/%	用途和作用
氧化银	61.4	导电材料
助熔剂	3.85	
松香松节油	32.05	黏合剂

表79-15 烧结温度为840~860℃的电容器用银浆

组 成	质量分数/%	用途和作用
氧化银	70.07	导电材料
氧化铋	1.42	助熔剂
硼酸铅	0.71	助熔剂
蓖麻油	4.47	黏合剂
松节油	6.7	溶剂
松香松节油	15.63	黏合剂

表79-16 常用分子银浆配方

组 成	陶瓷电容器[低(高)功率]	云母电容器	瓷 件	用途和作用
银泥(银质量分数85%)	70.15(75.40)	70.21		导电材料
银泥(银质量分数99%)			70.49	导电材料
氧化铋(99.9%)	4.45(4.73)		4.25	助熔剂
硼酸熔块(99.9%)		1.70		助熔剂
环己酮(99.9%)	12.94(9.62)	18.05	15.13	溶剂
混合油	9.09(7.05)	8.02	8.57	黏合剂
硝化纤维(90%)	3.37(3.20)	2.00	1.58	黏合剂

注:混合油为松节油24%、大茴香油41%、邻苯二甲酸二丁酯35%。

79.6.3.3 性能测试

根据预定银浆性能,对所配银浆进行有关电性能、烧结性能、涂布性能以及化学成分分析,达到预定要求后包装入库。由于银浆中各组分的密度相差很大,同时有关溶剂的挥发性较大,因此银浆在长期放置过程中容易出现分层和黏度增加现象。在保存和使用过程中,应注意密封和随用随取。在使用时应充分搅拌,如果黏度过大,可用少量专用溶剂进行稀释。

80

金化工产品

与银的精细化工产品的深加工相比，金和铂族金属的精细化工产品深加工有以下特点：

（1）一次反应投料的贵金属量比银少得多。银产品生产时一次银的投料量一般以百千克为单位投料，而对于金和铂族金属而言，一般都是以千克或克为单位投料。

（2）反应条件比银深加工苛刻得多。从反应容器的耐腐蚀性、反应过程的复杂性到反应后有关单元操作的精细和严格性，都比银深加工苛刻。这就要求在制定深加工方案和具体操作时应该比银深加工更为精心和细致。

金的精细化工产品主要包括氯金酸（氯化金）、氰化金钾、氰化亚金钾、亚硫酸金钾（钠、铵）、超细金粉、金水和金浆料等品种。随着金在工业上用途的不断增加和黄金市场的开放，含金的精细化工新品不断出现，有关金的精细化工产品的深加工方法和工艺也在不断发展之中。

80.1 氯酸金

氯酸金英文名称为 gold perechloride，gold hydrochloric acid；化学式 $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$。

80.1.1 主要用途

氯金酸是金黄色或红黄色晶体，容易潮解，溶于水、醇和醚，微溶于三氯甲烷，见光出现黑色斑点，有腐蚀性。氯金酸主要用于半导体及集成电路引线框架局部镀金、印刷线路板、电子接插件和其他电接触元件的镀金。它是生产其他含金精细化工产品的重要原料之一。

80.1.2 生产方法

氯金酸的生产主要通过将纯金与王水反应而制得，其化学反应方程式为：

$$Au + 4HCl + HNO_3 \longrightarrow H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$$

（1）原料和反应器。生产氯金酸所用原料金一般要求为 1 号金或经电解除杂的金粉。粗金中因含有大量的其他金属，不能直接用于投料。所用盐酸和硝酸也必须是分析纯，其中的微量金属元素含量必须低于规定标准。由于一般的金属反应器无法承受王水的强腐蚀性，在氯金酸生产中凡是与王水接触的容器不能用金属制造。常用的反应器有玻璃烧杯，用于小批量氯金酸的生产；高温烧结瓷质容器，可用于大批量产品的生产；聚四氟乙烯容器，用于溶金过程，须内置加热装置。

（2）反应。将金块或电解金粉先用去离子水冲洗，再置于稀硝酸中煮洗 5 ~ 10 min 后，倾干硝酸并再用去离子水冲洗干净，分批加入王水。刚加入王水时可以适当加热以启动反

应;当反应较为剧烈时则停止加热,使王水溶液保持微沸状态;当反应较为平缓后,可再加入少量王水,直至大部分金块或金粉溶解。反应结束时,应保证体系中有少量未反应的黄金存在,即投料时必须保证黄金的过量。

(3) 浓缩。将溶金液倾入另一烧杯中,用水洗净未反应的金块或金粉,转入下一循环使用。洗液并入溶金液,加热,并在此过程中滴加浓盐酸以去除氮氧化物。过滤,滤液转入旋转蒸发器进行浓缩结晶。

(4) 干燥。所得晶体在80℃下真空干燥,磨碎,化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项:

(1) 由于原料的贵重和操作条件严格,因此在操作中应格外小心,反应过程中(尤其是用烧杯溶金时)严禁操作人员离开反应器和操作现场。

(2) 溶金反应器如果是玻璃烧杯或瓷质容器,则在加料和操作时应十分小心,因为黄金的密度很大,在投料时容易将容器撞破。为了保证反应和其他操作的顺利进行,做到万无一失,将烧杯置于大一点的塑料容器中是非常必要的。同时,加热方式可以采取内加热方式,即在王水溶液中放入电热玻璃管或内置玻璃加热蒸气管进行加热。如果有条件,可以采用聚四氟乙烯质的烧杯或容器作为反应器,用内置加热方式解决加热问题。

(3) 为了保证反应后继步骤的顺利进行,在投料时应保证原料金的适当过量。未反应的原料金在洗净后转入下一循环使用。

(4) 由于所得产品特别容易吸湿和潮解,因此在干燥时采用真空干燥方式,同时在包装时可以采用塑料袋真空包装后再装入玻璃或塑料瓶。根据客户需要,也可以将所得晶体配成适当浓度的水溶液作为产品出售。

80.2 氰化亚金钾

氰化亚金钾英文名称为 potassium aurocyanide,分子式 $KAu(CN)_2$,分子量 288.1。

80.2.1 主要用途

氰化亚金钾是剧毒品,无色结晶,易溶于水,微溶于醇,不溶于醚。氰化亚金钾是镀金及其合金工艺中一种十分重要的化学试剂,目前产品尚未形成国家标准,但在镀金行业已得到了广泛的应用。氰化亚金钾的纯度直接影响镀层的质量和镀液的寿命,尤其在电子元器件的表面镀金、中空电铸黄金饰品的生产中,对 $KAu(CN)_2$ 的纯度要求十分严格。

80.2.2 生产方法

目前,氰化亚金钾的生产方法主要有电解法、雷酸金法和直接氰化法等。电解法生产氰化亚金钾的基本原理与电解法生产氰化银钾的原理基本相同,通过电流作用将阳极金溶入电解液中,并与电解液中的氰根结合而得到 $KAu(CN)_2$。近年来,发展起来的隔膜电解法和控制电位电解法在氰化亚金钾的生产中得到了一定应用。电解法操作简单,所得产品纯度较高,但一次性设备投入比较大。雷酸金法是生产氰化亚金钾的传统方法,其特点是工艺成熟,所需设备简单,但操作步骤较多,中间产物雷酸金在干燥状态下会发生爆炸。该方法是目前生产氰化亚金钾的主要方法。直接氰化法的原理与氰化物提金相同,是近年研究开发的生产氰化亚金钾的新方法,有一定的实用价值。这些方法各有优缺点,下面主要介绍雷酸

金法和直接氰化法。

80.2.2.1 雷酸金法

(1) 酸洗黄金。将1号金压成薄片剪碎,或直接用电解金粉投料,用稀硝酸洗净、烘干。

(2) 王水溶金和赶硝浓缩。要求和操作同氯金酸的生产。浓缩到形成棕褐色浓稠浆状物(氯化金)为止,冷却备用。

(3) 稀释、氨水沉淀。用5倍体积的去离子水溶解血红色的浓稠物,在不断搅拌下缓缓加入氨水(1 g Au 需 10 mL 浓氨水),使氯金酸生成雷酸金沉淀。加热,除去过量的氨,并不断补充水以防沉淀干燥。抽滤,用热水洗涤3~4次直至无 Cl^- 为止(取几滴滤液,用硝酸银检验,如无白色浑浊即为洗涤干净),所得沉淀即为雷酸金($Au_2O_3 \cdot 4NH_3$)。

(4) 氰化溶解。将雷酸金沉淀物连同滤纸一起放入15%~20% KCN 溶液中缓缓加热溶解,得到无色透明的氰化亚金钾溶液。

(5) 过滤除杂、蒸发浓缩。将所得氰化溶解液过滤,滤液置于旋转蒸发器进行蒸发,当液面出现一层晶膜时,冷却结晶。所得湿固体经离心分离后,置于80℃下真空干燥,化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项:

(1) 王水溶金的注意事项同氯金酸生产。

(2) 雷酸金制备过程中需要保持一定的湿度,以防发生爆炸。

(3) 氰化溶解时,理论上1000 g 金需要1117 g KCN,实际操作时将金质量1.2~1.3倍的 KCN 配成溶液后分批加入到雷酸金沉淀中去,在少量雷酸金尚未溶解时,先将滤液滤出,这部分滤液中的过量 KCN 很少,经过后续步骤结晶所得的氰化亚金钾含量高;再将其余部分 KCN 溶液加入到尚未溶解的雷酸金沉淀中,使雷酸金全部溶解。

(4) 如果所得产品的纯度达不到要求,可以将氰化亚金钾产品溶解于热水中进行重结晶而得到高纯度的产品。

由于目前尚无国家标准,各生产厂家所生产的氰化亚金钾产品的质量差异较大。英国生产的氰化亚金钾技术标准见表80-1。

表80-1 氰化亚金钾技术标准(英国 BS 5658,1997)

项 目	质量分数/%	分析方法
Au	≥68.1	化学分析
Ag	≤0.005	双硫腙萃取滴定法
Fe	≤0.001	邻二氮菲分光光度法
Pb	≤0.001	双硫腙分光光度法
Cu	≤0.002	新亚铜灵分光光度法
Zn	≤0.001	
Cr	≤0.001	
干燥失重	≤0.025	
水不溶物	≤0.1	

80.2.2.2 直接氰化法

直接氰化法又名鼓氧氰化法,其基本操作过程为:将还原金粉表面冲洗干净,放入反应

器中，加入略少于化学计量的饱和氰化钾溶液，搅拌并在反应器底部鼓入空气，加热使反应体系温度保持在80℃。反应48 h后，放出反应混合物，过滤，未反应的金粉转入下一循环继续使用。滤液浓缩至浓缩水量达到一定体积时，在不断搅拌下冷却结晶。所得固体经过离心分离，并加少量水洗涤后，在80℃真空干燥。经过检验合格后包装入库。操作工艺流程见图80-1。

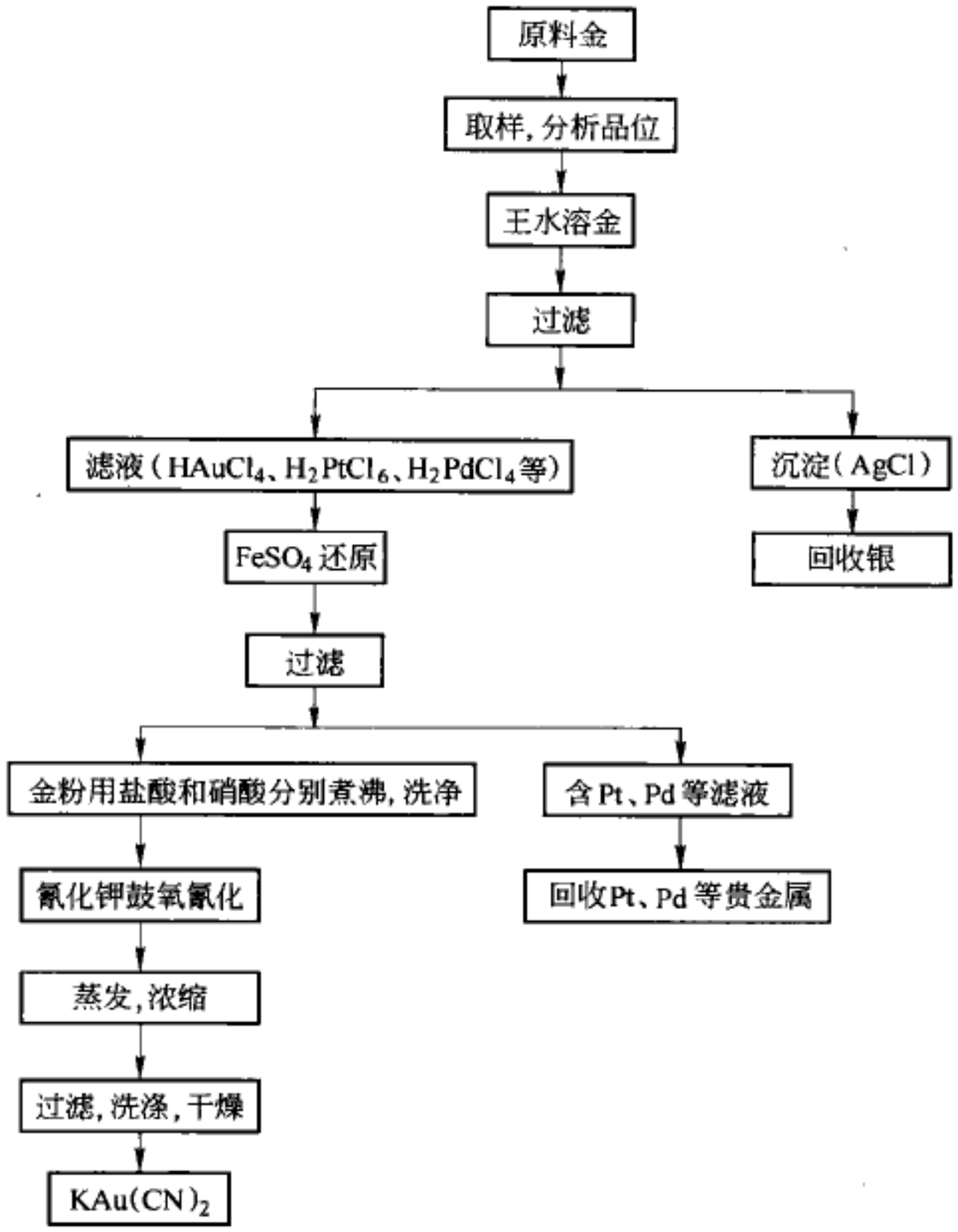


图80-1 鼓氧氰化法生产氰化亚金钾工艺流程

生产操作应该注意的事项：

（1）还原金粉及过量投料。根据原料金来源和纯度的不同，原料金常含有数量不等的Ag、Pt、Pd等其他贵金属，以及Cu、Fe、Zn等贱金属。将原料金用王水溶解后，经过滤可以去除绝大部分Ag。滤液用$FeSO_4$还原而得到还原金粉。为了得到颗粒度小的还原金粉，所用$FeSO_4$的浓度应尽量大，使金粒子的生成速度远远大于生长速度，并加入聚乙烯醇（PVA）或聚乙烯吡咯烷酮（PVP）阻止金粒子的团聚。可重复上述步骤，以提高所得金粉的纯度。将所得金粉加入饱和Na_2CO_3溶液煮沸，使粗金中的难溶和微溶盐如$CaSO_4$等转化为碳酸盐沉淀。水洗至无SO_4^{2-}后，再分别用盐酸和硝酸煮洗。

为了减少氰化钾的消耗定额和减少最终废液的含氰量，投料金粉必须过量。在保证氰化钾完全反应的前提下，金粉过量的数量与反应时间、温度有关。结果表明，在反应温度为80℃，反应时间为48 h的条件下，金粉过量10%较为适宜，此时反应混合物中的游离氰量小

于2%。

(2) 空气的鼓入。氧气是鼓氧氰化法生产氰化亚金钾的反应原料,其廉价来源为空气。为了保证氰化亚金钾产品的纯度,所用空气必须先经过氢氧化钠溶液吸收,使 CO_2 等对反应有害的气体除掉。空气的鼓入量以整个反应体系均匀冒泡为原则,不宜过大而使大量水分丧失。

(3) 氰化亚金钾溶液的浓缩结晶。虽然反应过程中所得副产物 KOH 的溶解度〔103 g/100 mL(水),10℃,下同〕比产物氰化亚金钾的溶解度〔约为 12 g/100 mL(水)〕大得多,但过量 KOH 的存在必然影响产品的纯度。因此,控制浓缩结晶过程中的浓缩量,对于提高氰化亚金钾的纯度极为重要。若以 1.7 kg 还原金粉(干质量)投料,KCN(98%) 1.02 kg 溶解于 4 L 水中反应,浓缩后冷却温度为 10℃,浓缩所得水量与氰化亚金钾含量的关系见表 80-2。从表 80-2 中可以看出,在此投料条件下,浓缩水量(包括空气鼓入反应时所带出的水量)在 3.2~3.5 L 时所得产品的纯度和已反应金粉的一次回收率均令人满意。

表 80-2 浓缩水量与产品含量的关系

浓缩水量/L	产品中金质量分数/%	$KAu(CN)_2$ 质量分数/%	已反应金粉的一次回收率/%
2.00	0.6832	99.9	91.4
2.50	0.6831	99.9	94.1
3.00	0.6832	99.9	95.4
3.20	0.6831	99.9	97.9
3.50	0.6828	99.8	99.3
3.65	0.6570	96.1	99.5
3.80	0.6167	90.2	99.6

(4) 消耗定额。鼓氧氰化法生产氰化银钾的消耗定额见表 80-3。

表 80-3 鼓氧氰化法生产氰化银钾消耗定额

原料名称	生产 1 kg 氰化银钾消耗的理论定额/kg	生产 1 kg 氰化银钾消耗的实际定额/kg
还原金粉(折算成纯金)	0.684	0.686
氢氧化钠(96%)	无	0.050
氰化钾(≥98%)	0.46	0.50

80.3 亚硫酸金钾(钠、铵)

80.3.1 主要用途

亚硫酸金钾[$K_3Au(SO_3)_2$]、亚硫酸金钠[$Na_3Au(SO_3)_2$]和亚硫酸金铵[$(NH_4)_3Au(SO_3)_2$]是适用于无氰电镀工艺的金盐。可用于铜、镍和银基材的电子元件、景泰蓝饰品、眼镜架等直接镀金,也可与其他元素的电镀配合使用,镀出不同 K 金值的合金镀层。

在适当的酸度条件下(pH = 8~10),SO_3^{2-} 可以定量地将 Au(Ⅲ)转变为 Au(Ⅰ),并生成稳定的 $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ 配合物。其化学反应方程式为:

$$2H[AuCl_4] + 6SO_3^{2-} + 2H_2O \longrightarrow 2[Au(SO_3)_2]^{2-} + 8Cl^- + 6H^+ + 2SO_4^{2-}$$

该配合物的稳定常数约为 10^{30}，比 $[Au(CN)_2]^-$ 的稳定常数（约为 10^{38}）低，但比 $[Ag(CN)_2]^-$（约为 10^{21}）高得多。因此，亚硫酸金盐是替代氰化物镀金的较为合适的试剂之一，目前已经在工业上得到了一定应用。相应的，亚硫酸金盐（包括钠盐、钾盐和铵盐）都已作为金的深加工产品进行生产，但尚无形成相应的国家标准或行业标准。

80.3.2 生产方法

（1）王水溶金。原料金的酸洗、王水溶金和赶硝浓缩的方法和要求同氯金酸的制备。将计算量的氯金酸用去离子水配成金质量分数为 20% ~25% 的水溶液。

（2）中和。将分析纯的 KOH（用于制备亚硫酸金钾）或 NaOH（用于制备亚硫酸金钠）或氨水（用于制备亚硫酸金铵）配成适当浓度的水溶液，慢慢滴加到上述氯金酸溶液中，使最终溶液的 pH 值处于 8 ~10 之间。在中和过程中，溶液的颜色从透明浅黄色变到不透明橙红色，当溶液的 pH =7 时则变成透明橙红色，当中和至 pH 值为 8 ~10 时则变成浅酱色。

（3）亚硫酸盐还原。将计算量的亚硫酸盐（制备亚硫酸金钾、亚硫酸金钠和亚硫酸金铵分别用亚硫酸钾、亚硫酸钠和亚硫酸铵）溶解于 50 ~60℃ 的热去离子水中，在不断搅拌下将中和后的氯金酸溶液滴加到亚硫酸盐溶液中。溶液的颜色变成透明浅黄色，继续加热到 55 ~60℃ 并保温 1 h，溶液颜色变为无色透明。过滤，所得无色透明溶液即为亚硫酸金盐溶液，根据客户要求浓缩到一定浓度后即可用塑料瓶包装出售。由于亚硫酸金铵溶液有强烈氨味，在结晶过程中亚硫酸金铵会分解放出氨气，因此亚硫酸金铵一般只制成溶液出售。亚硫酸金钾和亚硫酸金钠可以制成晶体产品。

（4）亚硫酸金钾和亚硫酸金钠的浓缩、结晶和干燥。将过滤后的亚硫酸金钾或亚硫酸金钠溶液置于旋转蒸发器中加热浓缩结晶，所得产品于 80℃ 真空干燥，得到固体产品。

生产操作应该注意的事项：

（1）王水溶金后所得氯金酸溶液不要结晶出来，只要按计算量配成溶液即可。

（2）在中和过程中，由于反应放出大量的热量，容易引起反应混合物暴沸。因此，加碱中和时，碱的滴加速度要慢，必要时可以采取降温措施。

（3）在亚硫酸盐还原过程中，应该将氯金酸溶液滴加到亚硫酸盐溶液中去，因为氯金酸溶液的密度比亚硫酸盐溶液的密度大得多。亚硫酸盐还原剂的量不能过量太多，一般以过量 3% ~5% 为宜。否则，过量太多的亚硫酸盐会将部分亚硫酸金盐直接还原为单质金。在此情况下，过滤亚硫酸金盐溶液所得的金粉应该回收利用。

80.4 超细金粉和纳米金粉

80.4.1 主要用途

超细金粉（superfine gold powders）在电子元器件、首饰、电镀、化工催化等行业有广泛的应用。例如：将超细金粉与有关成膜物质、溶剂和改性物质混合均匀得到具有特定电性能的含金浆料，广泛应用于电子元器件的制造；将超细金粉负载在多孔性载体上，可以得到具有特定催化性能的含金催化剂。

制备原理是将金化合物的适当溶液通过化学还原得到单质金粉。常用的还原剂有锌粉、铁粉、亚硫酸钠等无机还原剂和水合肼、抗坏血酸（维生素 C）等有机还原剂。所得超细

金粉产品的颗粒一般是微米级球形粉末;颜色根据颗粒度大小的不同,从金黄色到红褐色或黑色不等,颗粒越小,颜色越深。现以抗坏血酸作还原剂为例,说明超细金粉的生产工艺。

80.4.2 抗坏血酸作还原剂生产超细金粉方法

(1) 王水溶金。将黄金经酸洗、王水溶解和赶硝浓缩后配成适当浓度的水溶液。有关要求和方法同氯金酸的制备。

(2) 还原。将抗坏血酸配成饱和溶液,在不断搅拌下将氯金酸溶液滴加到抗坏血酸溶液中,滴加完毕后继续搅拌 1 h,静置沉降。

(3) 清洗、干燥和筛分。将上层清液倾出,用水和乙醇以倾析法清洗金粉。所得金粉置于真空干燥。冷却后,将金粉过筛分级,得到不同粒度的球形金粉末。

生产操作应该注意的事项:

(1) 由于氯金酸很容易被还原,因此可选的还原剂种类比较多。在选择时主要应考虑还原速度和还原后的处理是否方便。

(2) 用有机还原剂的好处是有机还原剂被氧化后的产物一般处于溶液中,与产品金粉的分离较为容易。为了得到颗粒度较小的金粉,所用还原剂的浓度一般较大,这样可以使金晶粒的生成速度大于生长速度。控制适当的还原剂和氯金酸的浓度,是得到预定颗粒度的金粉的关键。

(3) 由于超细粉末具有很大的比表面积和表面作用能,颗粒之间的团聚现象明显,可以在反应体系中加入适当的分散剂以控制颗粒之间的团聚。有关方法见纳米金粉的生产。

(4) 干燥后所得金粉的过筛是必要步骤。这样可控制产品的粒度分布,同时给金粉产品以适当的分级。所用筛的目数从 0.02 ~ 0.03 mm(500 ~ 800 目)不等。

80.4.3 纳米级金粉的生产方法

对于粒径不大于 100 nm 的颗粒状超细金粉,用上述方法很难解决金粉微粒之间的团聚问题和粒度分布不均匀等问题。在实践中发现,如果能将金制成稳定常数比氯金酸更高的配合物,同时在还原过程中加入适当的保护剂或分散剂,所得金粉的颗粒度将明显小于从氯金酸作为起始原料所得的金粉;同时,金粉颗粒之间的团聚不再明显,粒度分布的范围更窄。

(1) 起始原料的制备。将原料金按氰化亚金钾的生产方法制成氰化亚金钾固体。以它作为起始原料,按 1 kg 氰化亚金钾溶于 2 ~ 20 L 水配成溶液。

(2) 还原剂和保护剂的预混合。在还原剂(抗坏血酸)溶液中加入一定量的保护剂溶液,保护剂可以是聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、烷基硫醇(RSH)、油酸或棕榈酸。保护剂的加入量根据被还原金粉的量而定;以 PVP 为例,还原 1 kg 金粉需要加入 PVP 约 300 g。

(3) 还原。将氰化亚金钾溶液在搅拌下滴加到还原剂和保护剂的预混合溶液中,加热到 60℃。滴加完毕后,继续搅拌 1 ~ 2 h,冷却,静置沉降。

(4) 清洗、干燥。将所得金粉用水、乙醇和丙酮分别清洗干净,置于 80℃ 真空干燥。化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项:

(1) 保护剂应该加在还原剂溶液中,而不应加在氰化亚金钾溶液中。

(2) 为了得到颗粒度更小的金粉,还原剂可以采用饱和溶液以增加金粉颗粒的生成

速度。

（3）纳米级金粉的颗粒度检测方法和比表面积测定方法同纳米级银粉。

80.5 金水的生产

80.5.1 主要用途

金水又叫亮金水，是一种含有纯金 10% ~12%，添加有少量铑、铬、铋等金属的化合物，在油性介质中分散的棕黑色黏稠液体。它可以用涂刷、印花等方式施于陶瓷釉面上，然后以弱火加热（约 300℃），油质被蒸发和燃烧，含金化合物分解而遗留下光彩夺目的极薄金层，再加热到 750℃时可牢固地黏结在釉面上。用金水作陶瓷釉上装饰是价廉物美的黄金装饰方法之一。中国是陶瓷的发源地，陶瓷表面的金或银装饰是中国陶瓷行业的传统工艺，国外许多国家对此很感兴趣并进行了许多研究。如何结合现代科技将这一传统文化发扬光大，是中国科技工作者的一项艰巨任务。

80.5.2 传统金水的制备工艺

传统制造金水的工艺过程包括 4 个方面：制备硫化香脂和高氯酸铵金；制备树脂酸金；制备树脂酸铬、树脂酸铋、树脂酸铑和酯（溶剂）；配制必要稠度（浓度）的金水。

（1）硫化香脂的制备。在 15 L 的圆底玻璃烧瓶内，注入 10 ~12 L 在 165 ~170℃新蒸馏的松节油，往里面再加入 1 ~1.2 kg 的细碎棒硫，加热至 160℃，在 4 h 内硫变成溶液，同时液体开始沸腾。此时，除了放出大量的 H_2S 外，还形成其他不好闻的挥发性的硫有机化合物，这些物质用喷水泵排出。蒸馏，当馏出物体积约为加入松节油体积的 23% 时，结束蒸馏。残留在烧瓶中的混合物即为硫化香脂，硫量约为 10% ~11%。

（2）制备高氯酸铵金。薄片或屑状的金用王水溶解后，赶硝浓缩，溶液冷却后按 m（金）：m（氯化铵）= 1:0.3 的比例加入氯化铵。在不断搅拌下，将混合物在水浴上蒸干。其化学反应方程式为：

$$HAuCl_4 + NH_4Cl \longrightarrow NH_4AuCl_4 + HCl$$

（3）制备树脂酸金。将所得到的高氯酸铵金置于瓷锅中，在搅拌下以 1 g 金配入 5 g 乙醇的比例加入乙醇，并滴加硫化香脂（1 g 金配入 3.5 g 硫化香脂）。然后，将瓷锅放到沸水浴上，水浴加热 70 ~90 min，使树脂酸金的生成反应完全。将反应生成物由水浴上取下后，再加入 3 ~4 L 酒精，仔细混合；混合物澄清后，溶液倒在玻璃瓶内，将剩下的金有机化合物移到瓷皿中，采用倾析法用酒精洗到金有机化合物成为粉状。过滤，所得固体在 35 ~40℃真空干燥，得到树脂酸金。

（4）溶解树脂酸金。硝基苯、苯和甲苯等有机溶剂均可溶解树脂酸金，另外熏衣草油、迷迭香油、丁香油和茴香油等芳香油也可以溶解树脂酸金，而且所得产品的味道较好。

生产上常用 1.5 份松香溶解在 1.6 份松节油、2.4 份氯仿和 0.15 份硝基苯的溶液中来得到“酯”。“酯”用来稀释金水，它里面引入的松香给溶液涂布在上釉瓷器以必要的工作性能。叙利亚沥青和香豆酮树脂可用来代替松香，其中叙利亚沥青效果最好。溶解 1 份树脂酸金，需用 0.4 份硝基苯、0.25 份氯仿和 1.9 份“酯”（溶剂）。所得溶液中，金的含量取决于树脂酸金的含金量，一般在 16% ~19% 之间波动。在溶剂中不应引入超过上述数量的硝基

苯和氯仿,因为硝基苯过多,不利于金水的流动性并减慢干燥速度;氯仿过多会使干燥过快。

(5) 制取树脂酸铋。将 1 kg 松香熔融并加热到 210 ~220℃,在搅拌下向熔融的松香中逐步地加入 220 g $Bi_3(OH)_6(NO_3)_3$(每次加入 10 ~15 g)。停止加热,在溶解的松香溶液中逐渐加入 750 g 硝基苯和 750 g 松香油的混合物,同时不断搅拌。溶液澄清一昼夜后,用丝网过滤。滤液静置 10 ~15 d 后,倾析到另一容器中。溶液中 Bi 质量分数(以 Bi_2O_3 计)为 5% ~6%。

(6) 制取树脂酸铬。将 1 kg 松香在 170 ~180℃熔融,然后逐步加入 300 g 氯化铬,升温到 210 ~220℃,保温至熔体颜色变暗后停止加热,不断地搅拌热料,并一点一点地加入 1200 g 松节油与硝基苯(1:1)的混合物。由于反应很剧烈,产生泡沫,所以每次加入混合物时,都要等起泡停止后再进行,而且使温度不超过 280℃。冷却后,将溶液过滤,滤液静置沉降 10 ~15 d 后,倒入另一容器中。溶液中铬的质量分数为 2% ~3.3%。

(7) 制取树脂酸铑。树脂酸铑的制备方法与树脂酸金类似。将 200 g 三氯化铑($RhCl_3 \cdot 4H_2O$)溶解于 2 ~3 L 乙醇中,过滤,在滤液中加入 1100 g 硫化香脂。将铑有机化合物的沉淀置于 55 ~60℃真空干燥后,再用乙醇将固体沉淀物洗涤到完全去掉 Cl^-,然后再在 35 ~40℃干燥。将铑有机化合物溶解在 2 倍(质量)的硝基苯中。由 200 g $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ 可得到大约 1200 g 5% 树脂酸铑溶液,产率约为 90% ~95%。

(8) 制备必要浓度的金水。根据实践表明,符合陶瓷和玻璃工艺要求的金水最终组成为:在每 120 g 金属金(以树脂酸金溶液形式)中,需引入 90 g 6% 的树脂酸铋溶液、5.25 g 5% 树脂酸铑溶液、26.25 g 3.3% 树脂酸铬溶液和使金稀释至质量分数 10% ~12% 时需引入的必要数量的“酯”。

生产操作应该注意的事项:

(1) 在硫化香脂制备中,除松节油外,也常用威尼斯松节油(稠化松节油)、α - 蒎烯、松香和熏衣草油。硫化香脂的化学性质至今还不十分清楚。一般认为香脂硫化部分的分子式为 $C_{10}H_{16}S$,它在形成金有机化合物中起了主要作用。

(2) 制备树脂酸金时,由于反应放出大量热,混合物处于沸腾,所以硫化香脂应在 80 ~100 min 内一点一点地加入。树脂酸金中,金的质量分数在 50% ~55% 之间波动。用多次在氯仿中溶解和在甲醇中沉淀净化的方法,可使树脂酸金中的金质量分数由 50% 提高到 70%。树脂酸金的颜色有时是黑色焦油干状,有时是焦油状,有时是黑色或棕色的颗粒。这几种的金质量分数以及在硝基苯和氯仿中的溶解度各不相同。

(3) 产品金水中金质量分数降低到 9% 以下时,对金膜光泽、色调及固着程度影响很大。

(4) 金水中铑质量分数不应超过 0.3%,否则金膜呈现铜色调。铬超过 0.3% 时,使金膜呈青铜色。

(5) 使用金水时应注意,在金水涂布于瓷器上以后,应该于 790 ~830℃烤烧并保温 20 min,如在更低温度烤烧时,保温时间要更长,否则金膜固牢度差。但烤烧温度不能超过 830℃,否则金膜容易“熏掉”,即金膜细微颗粒聚集。另外,金水与其他颜料必须分别烤烧,因为其他颜料在烤烧时形成的有机物热气对金膜有害。

(6) 在各种配方的传统金水中,最高烧结温度一般不能超过 850℃。如果需要超过此温度的金水,须按以下耐高温金水的生产方法生产。

80.5.3 耐高温烧结金水的制备方法

根据实践研究开发了耐高温金水的制备方法。在金的适当有机化合物中,加入能够与金形成耐高温合金的其他金属有机化合物,在不影响金表面装饰的颜色效果前提下,提高金水的耐高温烧结性能,同时根据陶瓷基底材料的不同加入能够提高表面装饰金附着力的不同玻璃料,从而达到提高金水的耐高温烧结和附着力的目的。

(1) 在蒸馏烧瓶中加入松节油,收集 165 ~ 170℃ 馏分。将得到的松节油馏分加入另一蒸馏烧瓶中,加入硫粉,使硫粉的质量分数为 8% ~ 10%,加热至 160℃ 并保温 4 h,继续加热,蒸馏,当馏出液的体积达到加入松节油体积约 25% 时,停止蒸馏,用新蒸馏的松节油调节留在烧瓶中硫化香脂的硫质量分数为 10% ~ 12%。

(2) 将电解金粉溶于王水,除去多余硝酸后冷却。在不断搅拌下按 m(金):m(氯化铵) = 1:0.3 的比例加入氯化铵,水浴加热至干,得到高氯酸铵金固体。按 m(金):m(无水乙醇) = 1:5的比例加入无水乙醇,使高氯酸铵金固体完全溶解。按 m(金):m(硫化香脂) =1:3.5 的比例,逐滴加入硫化香脂(1 ~ 1.5 h 内加完)。在沸水浴上加热此混合物 1.5 h 后,停止加热。加入少量无水乙醇并彻底搅拌,静置,用倾析法将树脂酸金固体倾出,并用无水乙醇洗涤至树脂酸金成为粉状固体。过滤,将所得固体粉末于 40℃ 下真空干燥。

(3) 按 m($RhCl_3$):m(无水乙醇) =1:10 的比例,将三氯化铑溶解在无水乙醇中,过滤;按 m($RhCl_3$):m(硫化香脂) = 1:5 的比例,在滤液中加入硫化香脂,充分反应后,用无水乙醇将树脂酸铑沉淀洗涤至无 Cl^- 为止。过滤,将所得固体粉末于 40℃ 下真空干燥。

(4) 按制备树脂酸铑同样的方法将硝酸铅、硝酸铋、硝酸钍和三氯化锑制成相应的树脂酸盐。

(5) 混合溶剂。将新蒸馏的松节油(24%)、大茴香油(41%)、邻苯二甲酸二丁酯(25%)、氯仿(2% ~9%)、硝基苯(1% ~8%)配成混合溶剂。

(6) 准确称取一定量的树脂酸金、树脂酸铑、树脂酸锑、树脂酸钍、树脂酸铅和树脂酸铋,在水浴加热和搅拌下分别溶于混合溶剂中。将树脂酸钍、树脂酸铑和树脂酸锑 3 种树脂酸盐溶液混合,使混合物中钍、铑和锑的质量分数分别在 5% ~10% 、0.5% ~1.0% 和 0.6% ~1.8%,得到耐高温金水添加剂。将树脂酸铅和树脂酸铋溶液混合,混合物中铅和铋的质量分数分别为 4.0% 和 14.0%,得到金水附着力增强剂。

(7) 将上述树脂酸金溶液、耐高温金水添加剂和金水附着力增强剂混合,使所得金水中金、钍、铑、锑、铅、铋的质量分数分别在 10% ~15% 、2.2% ~3.0% 、0.1% ~0.3% 、0.1% ~0.8% 、0.3% ~0.4% 、1.0% ~1.4% 之间,得到耐高温烧结金水。调整金水中钍、铑、锑的质量分数,可得耐高温烧结在 860 ~980℃ 范围的金水。

81

铂化工产品

铂族金属在用途上与金、银有许多差异，金、银的传统用途是作为首饰材料或货币材料，而铂族金属（除铂外）从其发现那天起就与工业用途紧密结合在一起。因此，尽管大部分铂族金属的价格高于黄金，国家在实行金、银专控时没有把铂族金属列入其中。随着铂族金属在化工、医药、电子和其他高技术领域用途的不断拓展，铂族金属的价格不断上涨，如1995～2000年，钯的价格涨幅达10倍之多，而且还有继续上涨的趋势。相应铂族金属的精细化工产品也层出不穷，除少数几个产品已经形成国家标准或行业标准外，绝大部分产品目前仍处于无标准状态。分析其原因可能有以下几个方面：

（1）铂族金属深加工产品的种类非常多，但用户很分散，单个用户的用量都不是很大。

（2）铂族金属深加工企业的规模不是很大，许多产品是按照用户的需求而生产，通用性比较差。

（3）铂族金属尚未像金、银一样为众多行业所普遍接受。铂族金属精细化工深加工产品中，含铂、钯、铑这三种元素的化合物较多，含锇、铱和钌的化合物相对较少。

主要产品有：氯铂酸及其盐、P盐（二亚硝基二氨合铂）、二氯化铂和二氧化铂等含铂化合物，二氯化钯、二氯化四氨合钯（Ⅱ）、二氯化二氨合钯（Ⅱ）、硝酸钯（Ⅱ）、二硝基四氨合钯（Ⅱ）、四氯合钯（Ⅱ）酸钾和氧化钯（Ⅱ）等含钯化合物，三氯化铑、磷酸铑和硫酸铑、一氯三苯基膦合铑（Ⅰ）和三氧化铑等含铑化合物，四氧化钌、水合二氧化钌、三氯化钌和氯钌酸铵等含钌化合物，四氧化锇、氯铱酸、氯铱酸铵和水合二氧化铱等含锇、铱的化合物。

铂是铂族金属中在首饰行业用量最大的贵金属，从近年的发展趋势看，大有超过黄金和白银进而成为首饰第一金属的趋势。而铂在工业上的用途（主要是化工催化剂制造和医药抗癌制剂的生产）更是黄金和白银无法替代的，有关铂的精细化工产品更是层出不穷。据不完全统计，近10年中人们研究的含铂医药中间体就达到1000多种，用于临床使用的含铂抗癌药物已达十几种。这些医药中间体和药物的起始原料都是铂的精细化工产品。因此，含铂精细化工产品的研制和生产对于化工和医药行业是非常重要的。

81.1 氯铂酸

81.1.1 主要用途和制备原理

氯铂酸是最重要的铂配合物之一，也是制备其他铂化合物的重要起始原料。其制备原理是用王水溶解纯铂块或铂粉（海绵铂），经过浓缩赶硝得到氯铂酸溶液或进一步结晶得到相应的晶体。其化学反应方程式为：

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \longrightarrow 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

81.1.2 生产方法

（1）酸洗铂块或铂粉。准确称取一定量的铂块或铂粉，加入稀盐酸煮洗 20 min，倾干酸液后用去离子水反复清洗干净。

（2）将清洗后的原料铂放入烧杯或其他耐王水反应器中，加入略少于理论量的王水。反应开始时速度较慢，可适当加热以启动反应。反应正常进行时停止加热，整个反应过程以溶液均匀冒泡为原则。

（3）当反应停止后，在加热煮沸（微沸）下滴加浓盐酸，赶硝到反应体系不再冒出棕色氮氧化物为止。

（4）过滤，将未反应的铂块或铂粉用去离子水清洗干净，洗液并入滤液中。将滤液转入旋转蒸发器进行浓缩。当浓缩至所需浓度（指定含铂量）时，冷却，装入塑料瓶入库。

生产操作应该注意的事项：

（1）由于反应产物为液体，为了便于提高产品的纯度，反应过程中所用原料的纯度一定要控制好。酸洗铂块或铂粉是十分必要的。如果铂块或铂粉表面有油污，应先用烧碱煮洗，再用盐酸煮洗。所用盐酸和硝酸都必须进行分析，其中的微量杂质元素（特别是 Fe、Pb、Cu、Bi 等金属元素）的含量必须低于规定值。

（2）为了减少反应后续步骤的麻烦，投料铂量必须过量，未反应的金属铂转入下一循环使用。

（3）如果需要产品为晶体，可在旋转蒸发器中直接浓缩结晶。由于红褐色的氯铂酸晶体很容易潮解，因此所得产品应于 80℃下真空干燥并进行真空包装后装入塑料瓶。

81.2 氯铂酸钾和氯铂酸铵

81.2.1 主要用途和制备原理

氯铂酸容易潮解，得到相应晶体的困难较大。由于氯铂酸在工业上主要是利用氯铂酸根的性质，因此常将氯铂酸制成适当的盐类。氯铂酸钾和氯铂酸铵是最常用的氯铂酸盐，其化学反应方程式为：

$$H_2[PtCl_6] + 2KCl \longrightarrow K_2[PtCl_6] + 2HCl$$

$$H_2[PtCl_6] + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2[PtCl_6] + 2HCl$$

81.2.2 制备方法

（1）准确称取一定量的氯化钾或氯化铵，溶于去离子水配成适当浓度的溶液，过滤，滤液备用。

（2）取略少于化学计量的氯铂酸溶液，加入适量去离子水稀释后置于高位槽中，在搅拌下滴加到氯化钾或氯化铵溶液中。此时，溶液中出现黄色的氯铂酸钾或氯铂酸铵固体颗粒。滴加完毕后，继续搅拌 2 h，以使反应完全。静置沉降。

（3）过滤，所得固体用去离子水反复清洗直至洗液的 pH 值接近 7 为止。在 80℃下真空干燥，所得产品经化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项：

（1）为了得到晶形均匀的晶体产品，所用氯化钾或氯化铵溶液的浓度和氯铂酸溶液的浓度应尽量低，以保证晶体的生长速度大于晶核的生成速度。

（2）滴定的顺序应该是将氯铂酸溶液滴加到氯化钾或氯化铵溶液中去，因为氯铂酸溶液的密度远远大于后者。

（3）洗涤氯铂酸铵晶体时应洗到晶体无明显氨味，且洗液的酸度接近中性为止。

（4）氯铂酸与氯化钠作用也可以得到氯铂酸钠，但氯铂酸钠易溶于水，结晶过程没有氯铂酸钾和氯铂酸铵方便（二者都难溶于水）。因此，生产上很少将氯铂酸制成氯铂酸钠出售。

81.3 二亚硝基二氨合铂（Ⅱ）

81.3.1 主要用途和制备原理

P 盐[二亚硝基二氨合铂（Ⅱ），$(NH_3)_2Pt(NO_2)_2 \cdot 2H_2O$]是无氰电镀中镀铂最常用的试剂之一，所得镀层硬度高、电阻小，可以钎焊，常用于电子元器件的表面镀铂。将氯铂酸钾用亚硝酸钠还原，即可得到$(NH_3)_2Pt(NO_2)_2 \cdot 2H_2O$，产品经结晶可得到相应的 P 盐晶体。

81.3.2 制备方法

（1）铂原料酸洗，王水溶铂。有关方法和要求同氯铂酸的制备。

（2）加入氯化钾沉淀。有关方法和要求同氯铂酸钾的制备。

（3）将所得的氯铂酸钾沉淀加入少量去离子水调成糊状，置于砂浴上加热。

（4）将亚硝酸钠溶于去离子水中，配成质量分数约 40% 的溶液，过滤。将滤液加入到氯铂酸糊状物中，继续加热到 105℃并保温 3 h，得到黄绿色溶液。冷却，过滤，滤液装入带磨口塞的玻璃瓶中。

（5）按 100 g 铂加入 5 g 氨水（25%）的比例，将氨水加入到上述滤液中，将瓶口塞紧，摇匀后放置过夜。抽滤，并用少量冷水洗涤晶体。将所得晶体在热水中重结晶一次，得到合格的 P 盐。

生产操作应该注意的事项：

（1）氯铂酸钾与亚硝酸钠的反应，温度应超过 100℃，因此加热方式除用砂浴外，还可以用导热油浴加热。

（2）一次结晶所得 P 盐中含有的游离亚硝酸盐和氨水较多，用多次冷水洗涤的方法难以完全去除，且多次洗涤对铂的回收率有影响。因此，用热水重结晶的方法是得到合格 P 盐的有效方法，铂的回收率较高。

81.4 二氯化铂和亚氯铂酸（盐）

81.4.1 制备原理

二氯化铂（$PtCl_2$）是工业上常用的 Pt（Ⅱ）盐，其制备方法可分为气相直接合成法（在 500℃时于氯气气氛中直接加热铂粉而得到）和氯铂酸分解法。下面介绍氯铂酸分解法。

81.4.2 制备方法

（1）铂原料酸洗，王水溶铂。有关方法和要求同氯铂酸的制备。将所得氯铂酸晶体置

于石英坩埚中。

(2) 将石英坩埚置于砂浴或油浴中加热,并不时搅动坩埚内的固体。当温度达到360℃时,保温3 h以上。

(3) 冷却,将坩埚内的反应混合物倒入冷水中,充分搅拌后,静置沉降。

(4) 过滤,所得橄榄绿色固体即为二氯化铂。滤液中含有未分解的氯铂酸,浓缩后转入下一循环使用。

(5) 在得到的二氯铂酸固体中,加入盐酸并充分搅拌,过滤,所得滤液经过浓缩得到指定浓度的亚氯铂酸溶液,分析化验合格后,用塑料瓶包装入库。

(6) 将二氯化铂固体溶于氯化钾或氯化铵溶液,则得到亚氯铂酸钾或亚氯铂酸铵,经浓缩结晶后可分别得到亚氯铂酸钾和亚氯铂酸铵晶体产品。

生产操作应该注意的事项:

(1) 氯铂酸分解法制备二氯化铂的关键是分解温度的精确控制,因为氯铂酸在加热过程中的分解产物有四氯化铂、二氯化铂和单质铂。当温度低于360℃时得到四氯化铂,高于500℃时主要得到单质铂,因此用砂浴或油浴进行加热时应设定好温度,并在加热过程中不断搅拌反应混合物,以防局部过热。

(2) 二氯化铂溶于盐酸后,过滤所得的少量黑色粉末中含有铂黑,应回收利用。

81.5 二氧化铂

81.5.1 主要用途和制备原理

二氧化铂(PtO_2)又称为亚当斯催化剂,在制药和化工行业有广泛的应用。其制备方法可分为固相法和液相法。

81.5.2 固相法制备二氧化铂

在500℃时,用氯铂酸固体与硝酸钠固体共熔,可得到PtO_2。其化学反应方程式为:

$$2H_2[PtCl_6] + 12NaNO_3 \longrightarrow 2PtO_2 + 12NaCl + 12NO_2 + 3O_2 + 2H_2O$$

(1) 称取一定量的固体氯铂酸,加入5倍量的硝酸钠固体,充分搅拌(必要时研磨)后装入石英坩埚。

(2) 将坩埚置于高温炉中,控制升温速度,使温度在1 h内达到500℃,保温3 h。

(3) 冷却,将反应混合物倒入冷水中,充分搅拌后过滤。先用稀盐酸洗涤沉淀,再用水洗涤至洗液不含Cl^-为止。

(4) 将过滤后的固体置于120℃下干燥3 h,冷却后包装入库。

81.5.3 液相法制备二氧化铂

氯铂酸溶液与过量的碳酸钠溶液共同加热,再用乙酸或硫酸中和,则得到含结晶水的二氧化铂。其化学反应方程式为:

$$H_2[PtCl_6] + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2PtO_3 + 4NaCl + 2HCl + 3CO_2$$

$$Na_2PtO_3 + 2CH_3COOH + H_2O \longrightarrow PtO_2 \cdot 2H_2O + 2CH_3COONa$$

(1) 取一定量的氯铂酸溶液,加入化学计量5倍量的碳酸钠饱和溶液,置于蒸馏烧瓶中

加热蒸馏 4 h 以上。

（2）将反应混合物倒入大烧杯中，在搅拌下滴加乙酸溶液，滴加完毕后继续搅拌 2 h。在此过程中会出现白色、黄色或棕色沉淀，它们是含有不等量结晶水的 $PtO_2 \cdot nH_2O$（n 为 4，3 和 2）。

（3）过滤，所得固体用去离子水充分洗涤，并置于 120℃下干燥 3 h 以上。

（4）将干燥后的含有结晶水的二氧化铂置于瓷钵中焙烧，焙烧温度控制在 300℃，直至所有固体的颜色变为深黑色。冷却后加以研磨，包装入库。

82

钯化工产品

钯在工业上的主要用途是作催化剂使用，而且大多与加氢或脱氢过程有关。其精细化工产品，如二氯化钯、硝酸钯、二氯化四氨合钯(Ⅱ)、二氯化二氨合钯(Ⅱ)和二硝基四氨合钯(Ⅱ)等，有的是直接作为催化剂使用，如二氯化钯溶液与二氯化铜的混合溶液就是液相法合成甲基乙基酮等产品的催化剂，有的是作为进一步生产含钯催化剂(如钯炭催化剂)的原料，如硝酸钯和二氯化钯等。此外，含钯精细化工产品在电子元器件的生产中起着重要作用，通过电镀或调成浆料的方法，将含钯化合物涂布到有关器件的表面，使有关器件具有特定的电性能。

82.1 二氯化钯

82.1.1 主要用途和制备原理

二氯化钯是最常用的钯盐，是制备其他钯化合物的重要起始原料之一。其生产方法可分为气固相直接合成法和氯亚钯酸(H_2PdCl_4)分解法。气固相直接合成法是将金属钯粉与氯气在一定条件下直接反应而得到不溶于水的无水二氯化钯。氯亚钯酸(H_2PdCl_4)分解法是将金属钯制成氯亚钯酸后，在加热浓缩过程中分解为水合二氯化钯。水合二氯化钯能溶于水。由于二氯化钯在后继使用中以水溶液为主，因此作为产品生产时通常采用氯亚钯酸分解法来制备二氯化钯。

82.1.2 生产方法

(1) 王水溶钯。取一定量的金属钯块或钯粉，用水洗净表面后放入烧杯中，分批加入一定量的王水。在反应启动阶段可以适当加热，反应启动后则应停止加热，以防止反应过分剧烈。

(2) 赶硝。待金属钯全部溶解后，加热反应混合物，并不时滴加浓盐酸以利于氮氧化物的逸出。煮沸反应混合物并保温 1 h，在此过程中不时添加一定量的去离子水以保持溶液体积相对不变。此时，由王水溶钯所生成的氯钯酸(H_2PdCl_6)将完全转变为氯亚钯酸(H_2PdCl_4)。

(3) 分解。过滤反应混合物，所得滤液置于蒸馏烧瓶中加热。当液面出现一层晶膜时，停止加热，让溶液自然冷却结晶。此时，从溶液中可析出棕色的 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 的晶体。

(4) 过滤。所得晶体用少量冷水洗涤后置于真空烘箱(50℃)干燥。产品经过化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项：

(1) 氯亚钯酸(H_2PdCl_4)加热分解时，如果温度过高且将溶液蒸干，则会得到不溶于水的无水 $PdCl_2$，因此，在赶硝和加热分解氯亚钯酸时应注意控制温度不宜过高且溶液不能蒸干。

(2) 反应得到的 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 晶体产品易潮解,在包装时宜采用塑料袋真空包装后装入玻璃瓶或塑料瓶。

82.2 二氯化四氨合钯(Ⅱ)和二氯化二氨合钯(Ⅱ)

82.2.1 主要用途和制备原理

二氯化四氨合钯(Ⅱ)[$Pd(NH_3)_4Cl_2$]和二氯化二氨合钯(Ⅱ)[$Pd(NH_3)_2Cl_2$]是镀钯的主要原料。其制备原理是将钯制成氯亚钯酸溶液后,滴加浓氨水至碱性,形成二氯化四氨合钯溶液。如需得到二氯化二氨合钯,则再在上述溶液中滴加盐酸,使溶液显酸性,此时形成的配合物为二氯化二氨合钯。

82.2.2 制备方法

(1) 将经过王水溶钯、赶硝和过滤后所得的氯亚钯酸溶液加热到 80 ~ 90℃,在不断搅拌下滴加氨水,当溶液的 pH 值达到 8 ~ 9 时,停止滴加氨水。在不断搅拌下,继续保温 1 h。

(2) 过滤,将所得的浅黄色滤液[$Pd(NH_3)_4Cl_2$]浓缩,当液面出现一层晶膜时停止加热,让其自然冷却结晶。

(3) 所得浅黄色晶体用去离子水重结晶一次,以去除晶体中存在的游离氨水。重结晶所得晶体置于真空烘箱(50℃)干燥。产品[$Pd(NH_3)_4Cl_2$]经过化验合格后包装入库。

(4) 若要得到二氯化二氨合钯(Ⅱ)[$Pd(NH_3)_2Cl_2$],则可将二氯化四氨合钯(Ⅱ)[$Pd(NH_3)_4Cl_2$]溶于水,控制溶液在钯的质量浓度低于 80 g/L,在搅拌下滴加浓盐酸至溶液 pH = 1 ~ 1.5。此时,溶液中出现大量黄色絮状沉淀,继续搅拌 1 h 后,静置沉降。过滤,用去离子水反复清洗沉淀,所得固体置于真空烘箱(50℃)干燥。产品[$Pd(NH_3)_2Cl_2$]经过化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项:

(1) 氯亚钯酸溶液在滴加氨水过程中先生成肉红色的 $Pd(NH_3)_4 \cdot PdCl_4$ 沉淀,化学反应方程式为:

$$2H_2PdCl_4 + 4NH_4OH \longrightarrow Pd(NH_3)_4 \cdot PdCl_4 + 4HCl + 4H_2O$$

当继续加入氨水至 pH = 8 ~ 9 时,肉红色沉淀消失,生成浅黄色的二氯化四氨合钯(Ⅱ)溶液,化学反应方程式为:

$$Pd(NH_3)_4 \cdot PdCl_4 + 4NH_4OH \longrightarrow 2Pd(NH_3)_4Cl_2 + 4H_2O$$

(2) 二氯化四氨合钯(Ⅱ)一次结晶所得产品中含有大量游离氨水,如果用水反复洗涤晶体则会出现 $Pd(NH_3)_4Cl_2$ 大量溶解,钯的回收率不高。因此,将一次结晶产品用水再重结晶一次,是得到高质量二氯化四氨合钯(Ⅱ)产品和提高钯的回收率的关键。

(3) 在制备二氯化二氨合钯(Ⅱ)时,由于二氯化二氨合钯(Ⅱ)在水中的溶解度很小,因此可以用水反复清洗沉淀而得到高质量的二氯化二氨合钯(Ⅱ)产品。

82.3 硝酸钯(Ⅱ)

82.3.1 主要用途和制备原理

硝酸钯(Ⅱ)[$Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$]的用途是作为能溶于水的钯盐,主要用于制备其他含

钯化合物。硝酸钯的制备与硝酸银相似。钯是铂族金属中唯一能够直接溶于硝酸的金属。

82.3.2 制备方法

（1）将金属钯原料用水清洗干净后置于烧杯中，先用少量去离子水润湿后加入浓硝酸。加热，使溶液保持微沸状态，待钯完全溶解后自然冷却。

（2）过滤，所得滤液加热煮沸赶硝，同时浓缩至液面出现一层晶膜。冷却结晶。

（3）所得褐色晶体用少量冷水洗涤后，置于真空烘箱(50℃)干燥。产品[$Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$]经化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项：

（1）按此方法得到的硝酸钯(Ⅱ)含有结晶水。如要得到无水硝酸钯，可将 $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 溶解于液态 N_2O_5 中，经浓缩结晶得到。不过，生产无水硝酸钯的意义不大，因为硝酸钯在使用时一般都需配成适当浓度的水溶液。

（2）硝酸钯晶体受热易分解，因此在烘干时应注意温度不能过高，同时产品应置于阴凉干燥处。

82.4 二硝基四氨合钯(Ⅱ)

82.4.1 主要用途和制备原理

二硝基四氨合钯(Ⅱ)[$Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$]也是镀钯的原料之一。其生产采用硝酸钯氨解的方法，化学反应方程式为：

$$Pd(NO_3)_2 + 4NH_3 \longrightarrow Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$$

82.4.2 制备方法

将 $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 溶于去离子水中，在搅拌下滴加过量浓氨水，充分反应后，将反应混合物过滤，滤液浓缩赶氨，至液面出现一层晶膜时冷却结晶，所得晶体用少量冷水洗涤后，置于真空烘箱(50℃)干燥。产品[$Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$]经过化验合格后包装入库。

82.5 四氯合钯(Ⅱ)酸钾

82.5.1 主要用途和制备原理

四氯合钯(Ⅱ)酸钾[K_2PdCl_4]是制备其他钯化合物的重要起始原料，在许多场合可以替代二氯化钯。其制备原理是在氯亚钯酸溶液中加入过量的氯化钾固体，使其生成相应的钾盐，经结晶而得到产品。

82.5.2 制备方法

（1）将经过王水溶钯、赶硝和过滤后所得的氯亚钯酸溶液加热煮沸，在搅拌下加入理论量3倍的氯化钾固体，待固体氯化钾全部溶解后继续搅拌1 h。

（2）所得溶液趁热过滤，将滤液置于冰水中冷却，自溶液中即可析出黄褐色的 K_2PdCl_4 晶体。过滤，将所得固体在含有几滴盐酸的去离子水中重结晶，得到纯度较高的

K_2PdCl_4湿固体。

(3) 所得固体用少量冷水洗涤后,置于真空烘箱(50℃)干燥。产品(K_2PdCl_4)经过化验合格后包装入库。

82.6 氧化钯(Ⅱ)

82.6.1 主要用途和制备原理

氧化钯(Ⅱ)(PdO)在某些场合(如用氢还原—CHO 为—CH_3的反应)可用作催化剂。其制备方法有多种,可以通过硝酸钯[$Pd(NO_3)_2$]固体在 120 ~ 130℃慢慢灼烧而制得,或通过海绵钯粉在空气中直接灼烧而制得。较为方便的制备方法是二氯化钯溶液与强碱溶液在加热条件下直接反应得到 PdO。

82.6.2 制备方法

取一定量的水合二氯化钯固体,将其配成饱和溶液,加热到 80℃后,在搅拌下滴加过量 KOH 饱和溶液。此时,在溶液中开始生成黑色的氧化钯(Ⅱ)粉末。反应结束后,将所得固体粉末滤出,用去离子水充分洗涤后置于烘箱中(130℃)干燥。产品经化验合格后包装入库。所得氧化钯产品含有一定量的结晶水($PdO \cdot xH_2O$,$x = 0.48 \sim 0.63$)。

82.7 钯炭催化剂

82.7.1 主要用途和制备原理

钯炭催化剂是化工和医药行业用得最多的含钯催化剂,广泛应用于不饱和烃和其他不饱和化合物的加氢过程。其制备方法是将含钯溶液与活性炭混合,使活性炭饱和吸附含钯水溶液。用适当的还原剂将吸附在活性炭上的钯离子还原成金属钯粉,并同时被活性炭吸附。经脱水和干燥后,得到不同规格的钯炭催化剂。由于所用含钯化合物不同和使用的还原剂不同,钯炭催化剂的制备方法很多。下面列举一例来说明钯炭催化剂的生产过程。

82.7.2 制备方法

称取一定量的活性炭,置于塑料容器中。活性炭的型号和种类根据所制备的钯炭催化剂的要求选定。取活性炭质量 15% 的水合二氯化钯 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$,并配成饱和水溶液。将活性炭加入其中,搅拌,调成浆状。将混合物加入搪玻璃反应釜中,加热至 60℃,在搅拌下滴加饱和草酸溶液(理论量的 3 倍)。滴加完毕后,继续在加热下搅拌 4 h。将反应混合物放出,用去离子水反复清洗,静置沉降。所得湿固体用离心机甩干,置于真空干燥箱中于 60℃真空干燥。所得产品钯质量分数一般在 5% 左右。

83

铑化工产品

铑的精细化工产品包括三氯化铑、磷酸铑和硫酸铑、一氯三苯基膦合铑(Ⅰ)和三氧化铑等品种,主要用于化工催化剂的制备、电子元器件表面镀铑或铑合金、电子浆料的调制以及金水和亮钯水的制备等。

83.1 三氯化铑

83.1.1 主要用途和制备原理

三氯化铑($RhCl_3 \cdot 3H_2O$)是最常见的铑化合物,也是制备其他含铑化合物的最重要的原料。其制备方法很多,包括直接合成法和氢氧化铑酸化法等。直接合成法是在300℃时,用氯气与铑粉作用,直接得到不溶于水的 $RhCl_3$。氢氧化铑酸化法是将金属铑粉先制成 $Rh(OH)_3$沉淀,用盐酸酸化得到可溶于水的水合三氯化铑 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$。氢氧化铑酸化法的制备方法如下。

83.1.2 制备方法

(1) 称取一定量的海绵铑粉,按100 g Rh加入155 g KCl的比例加入固体氯化钾,置于球磨机中研磨。

(2) 将上述混合物固体置于管式炉内的石英管中,通入氯气,逐渐加热升温至550℃,保温1 h后,自然冷却。此时,固体混合物变为红色。

(3) 将固体混合物从石英管中取出,置于玻璃容器中,加入去离子水浸泡并搅拌过夜。

(4) 过滤,并用去离子水反复清洗滤渣,Rh以 $K_2[Rh(H_2O)Cl_5]$的形式存在于所得滤液中。在搅拌下,向滤液中滴加饱和KOH溶液,使 $Rh(OH)_3$沉淀析出。静置沉降后,去除上层清液,再加入去离子水充分搅拌均匀,过滤。所得固体为 $Rh(OH)_3$沉淀。

(5) 将 $Rh(OH)_3$沉淀置于容器中,在搅拌下滴加6 mol/L盐酸至沉淀刚好完全溶解。过滤,将滤液蒸发至液面出现一厚层晶膜时停止加热,自然冷却,溶液中析出酒红色晶体($RhCl_3 \cdot 3H_2O$)。

(6) 将所得晶体用少量冷水洗涤后,置于真空烘箱(50℃)干燥。产品 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 经过化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项:

(1) 在此方法生产过程中,海绵铑粉于固体氯化钾必须研磨以充分混合和研细,否则,有部分铑粉在通氯气反应时会反应不完全。

(2) 石英管内的固体混合物应尽量疏松放置,应先通氯气后逐渐升温,且控制气流大小,不能让固体混合物随气流而流动。

(3) 浸泡反应混合物时可以适当加热,浸泡后过滤所得的滤渣应回收利用,其中含有部分未反应的铑粉。

(4) 盐酸溶解 $Rh(OH)_3$ 沉淀时,盐酸的用量要注意控制,既要使 $Rh(OH)_3$ 沉淀完全溶解,盐酸又不能过量太多。采用向固体 $Rh(OH)_3$ 中滴加盐酸的办法可以解决此问题。

(5) 最终产品($RhCl_3 \cdot 3H_2O$)含有结晶水,受热会失去结晶水而变成不溶于水的无水 $RhCl_3$,受强热则会分解为氧化铑。因此,在烘干和储存过程中应注意控制温度。

83.2 磷酸铑和硫酸铑

83.2.1 主要用途和制备原理

磷酸铑($RhPO_4$)和硫酸铑[$Rh_2(SO_4)_3$]是镀铑工艺中最常用的铑盐。其制备方法与氢氧化铑酸化法制备水合三氯化铑 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 相似,即将金属铑粉制成氢氧化铑后,用磷酸或硫酸酸化而得。

83.2.2 制备方法

(1) 称取一定量的海绵铑粉,按 100 g Rh 加入 3000 g $KHSO_4$ 的比例加入固体硫酸氢钾,置于球磨机中研磨。

(2) 取瓷坩埚一只,在坩埚底部放一层硫酸氢钾固体粉末,将上述海绵铑粉于硫酸氢钾的固体混合物置于坩埚中,再在混合物上面覆盖一层固体硫酸钾粉末,压实。

(3) 将坩埚放入高温炉中,慢慢升温至 250℃,保温 10 min,再升温至 450℃,保温 1 h。继续升温至 580℃,保温 30 min。停止加热,随高温炉冷却至室温。

(4) 将坩埚内的烧结物用 60 ~ 70℃ 的去离子水溶出,过滤,用去离子水洗涤不溶物 3 次。将所得滤液加热至 60℃,在搅拌下滴加 10% 的 NaOH 溶液至溶液的 pH = 6.5 ~ 7.2,得到谷黄色的氢氧化铑沉淀。静置沉降后去除上层清液,再加去离子水充分搅拌均匀,过滤。

(5) 将 $Rh(OH)_3$ 沉淀置于容器中,在搅拌下滴加磷酸溶液至沉淀刚好完全溶解,过滤。将滤液蒸发至液面出现一厚层晶膜时停止加热,自然冷却,溶液中析出土黄色晶体($RhPO_4 \cdot xH_2O$)。

(6) 将所得晶体用少量冷水洗涤后,置于真空烘箱(50℃)干燥。产品($RhPO_4 \cdot xH_2O$)经过化验合格后包装入库。

(7) 若要得到硫酸铑,则在第(5)步溶解 $Rh(OH)_3$ 沉淀时,用硫酸代替磷酸即可。所得硫酸铑为黄色,含有结晶水[$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$]。

83.3 一氯三苯基膦合铑(Ⅰ)

含膦的铑化合物很多,其中一氯三苯基膦合铑(Ⅰ)[$Rh(PPh_3)_3Cl$]倍受重视,因为它在催化方面有重要用途。

生产方法:

(1) 称取一定量的三氯化铑($RhCl_3 \cdot 3H_2O$),溶于无水乙醇中,置于高位槽中。

(2) 按 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 质量的 6 ~ 7 倍比例称取三苯基膦,加入等体积的无水乙醇,置于带回流装置的烧瓶中。

(3) 加热三苯基膦溶液使之处于回流状态,从高位槽滴加三氯化铑溶液,滴加完毕后继续回流 2 h。将回流管换成冷凝管,蒸发溶液至液面出现一层晶膜,自然冷却,从溶液中析出淡黄色晶体[$Rh(PPh_3)_3Cl$]。用三苯基膦溶液洗涤晶体数次,置于真空烘箱(50℃)干燥。产品[$Rh(PPh_3)_3Cl$]经化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项:

产品[$Rh(PPh_3)_3Cl$]在溶液中会发生离解反应:

$$[Rh(PPh_3)_3Cl] \rightleftharpoons [Rh(PPh_3)_2Cl] + PPh_3$$

因此,在反应时三苯基膦的加入量应大大过量,且滴加的顺序应该是将三氯化铑溶液滴加到三苯基膦溶液中去,以保证反应时三苯基膦的局部浓度远远过大。在得到产品晶体时,所用洗涤液也应该用三苯基膦。

83.4 三氧化铑

83.4.1 主要用途和制备原理

三氧化铑(Rh_2O_3)在某些场合用作催化剂。工业上以碱处理 $RhCl_3$ 溶液而得到水合三氧化铑,再经过灼烧而得到无水三氯化铑。

83.4.2 制备方法

(1) 称取一定量的三氯化铑($RhCl_3 \cdot 3H_2O$),溶于去离子水中,置于高位槽中。

(2) 按 100 g $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 需要 200 g $NaHCO_3$ 的比例称取 $NaHCO_3$,并配成饱和溶液,升温至 80℃,在搅拌下将三氯化铑溶液滴加到 $NaHCO_3$ 溶液中。此时,溶液中生成黄色的水合三氧化铑($Rh_2O_3 \cdot 3H_2O$)沉淀,静置沉降,过滤。所得固体用去离子水重结晶一次,置于真空烘箱(50℃)干燥。产品($Rh_2O_3 \cdot 3H_2O$)经过化验合格后包装入库。

(3) 如果要得到无水三氧化铑,可将 $Rh_2O_3 \cdot 3H_2O$ 置于烘箱中加热到 300℃ 左右,干燥 4 h 以上,经自然冷却后得到。

84

铱化工产品

铱的精细化工产品有氯铱酸和氯铱酸铵、水合二氧化铱等，主要应用于电子浆料的制备和化工催化剂的生产。

84.1 氯铱酸和氯铱酸铵

铱是铂族金属中最难溶解的金属。氯铱酸和氯铱酸铵的制备方法根据溶解金属铱的造液方法不同，分为高温氯化法和碱熔法。

84.1.1 高温氯化法

（1）称取一定量的金属铱粉与6倍量的固体氯化钠充分混合研磨。

（2）将上述混合物固体置于管式炉内的石英管中，通入氯气，逐渐加热升温至625℃，保温30 min后，自然冷却。

（3）将固体混合物从石英管中取出，置于玻璃容器中，加入去离子水浸泡并升温至80℃，搅拌过夜。

（4）过滤，并用去离子水反复清洗滤渣，Ir以$[IrCl_6]^{2-}$和$[IrCl_6]^{3-}$的形式存在于所得滤液中。在搅拌下向滤液中加入王水并将溶液煮沸，使$[IrCl_6]^{3-}$转变为$[IrCl_6]^{2-}$。在搅拌下向溶液中滴加饱和氯化铵溶液，此时溶液中出现黑红色的沉淀$(NH_4)_2[IrCl_6]$。

（5）将$(NH_4)_2[IrCl_6]$沉淀用去离子水反复洗涤，静置沉降后过滤，置于真空烘箱（80℃）干燥。产品$(NH_4)_2[IrCl_6]$经过化验合格后包装入库。

（6）若要生产氯铱酸，则将$(NH_4)_2[IrCl_6]$固体沉淀用少量去离子水调成糊状，在搅拌下滴加王水溶液直至沉淀完全溶解。过滤，所得滤液加入蒸馏烧瓶减压蒸发，当溶液中的Ir含量达到规定值时，停止蒸馏。所得溶液即为氯铱酸溶液。工业上所用氯铱酸溶液的铱质量分数一般在35%左右，用塑料瓶包装。

84.1.2 碱熔法

（1）在坩埚中先加入一定量NaOH和Na_2O_2的固体混合物（按质量比1:3配成）使锅底覆盖住，称取一定量的金属铱粉与等量的NaOH和3倍量的Na_2O_2混合均匀，再在上面覆盖一层NaOH和Na_2O_2的固体混合物，压实。

（2）将坩埚置于高温炉中，逐步升温至600～750℃，在不断搅拌下保温90 min。停止加热，将熔融产物倒在铁板上碎化冷却。

（3）将碎化后的熔融物加入浓盐酸中，加热至60～70℃，并保温2 h。充分搅拌后，过滤，

用去离子水洗涤不溶物3次。不熔物中含有未反应的铱,转入下一循环使用。将所得滤液转入蒸馏烧瓶中,在搅拌下向滤液中加入王水并将溶液煮沸,使$[IrCl_6]^{3-}$转变为$[IrCl_6]^{2-}$。在搅拌下向溶液中滴加饱和氯化铵溶液,此时溶液中出现黑红色的沉淀$(NH_4)_2[IrCl_6]$。

(4) 后继生产氯铱酸铵和氯铱酸的步骤和要求同高温氯化法。

生产操作应该注意的事项:

(1) 无论是高温氯化法或碱熔法,经过高温氯化或高温碱熔的固体物在用水浸或盐酸浸泡中,不可能全部溶解。不溶物中一般含有未反应的金属铱,应该转入下一循环使用或加以回收。

(2) 使$[IrCl_6]^{3-}$转变为$[IrCl_6]^{2-}$除了使用王水外,还可以用氯气、硝酸等强氧化剂。

84.2 水合二氧化铱

水合二氧化铱($IrO_2 \cdot nH_2O$)是铱系电阻浆料中的导电相材料。其制备通过氯铱酸盐分解而得到。

将氯铱酸饱和溶液加热至80℃,向其中小心地滴加氢氧化钾饱和溶液,至溶液的颜色从褐色刚好转变为蓝色时,停止加入氢氧化钾,此时溶液中出现蓝色沉淀。过滤,将沉淀用去离子水充分洗涤,所得晶体置于真空烘箱(50℃)干燥。产品($IrO_2 \cdot nH_2O$)经过化验合格后包装入库。

85

锇化工产品

锇的精细化工产品目前仅有四氧化锇(OsO_4)。四氧化锇(OsO_4)是最重要的锇化合物,是制备其他锇化合物的主要原料。其制备方法根据所用锇原料的不同而不同。

85.1 从海绵锇粉制备四氧化锇

将锇粉或海绵锇置于蒸馏烧瓶中,用少量去离子水润湿,加入发烟硝酸使锇粉全部浸入液体中。将蒸馏烧瓶与冰水冷却的冷凝管连接好,加热,使溶液保持沸腾状态,此时反应生成的 OsO_4气体随水蒸气一起逸出,经冰水冷凝后收集于锥形瓶中(锥形瓶置于冰水浴中)。反应和蒸馏结束后,用经过冷冻的去离子水将冷凝管中的固体洗入锥形瓶中,此时锥形瓶内的液体中出现浅黄色的结晶(OsO_4)。过滤,将所得晶体冷冻真空干燥(方法同 RuO_4的生产),密封包装后储存于冰库中。

85.2 从块状锇制备四氧化锇

块状锇或大颗粒锇不溶于硝酸甚至王水。从块状锇或大颗粒锇制备四氧化锇通常采用碱熔法。

(1) 在镍坩埚中先加入一定量的 KOH 和 KNO_3固体混合物(按质量比 1:1 配成)使锅底覆盖住,称取一定量的金属锇置于其中,再在上面覆盖一层 KOH 和 KNO_3固体混合物,压实。

(2) 将坩埚置于高温炉中,逐步升温至 250℃,保温 10 min,再升温至 550℃,保温 1 h。继续升温至 700℃,保温 30 min。停止加热,随高温炉冷却至室温。

(3) 将坩埚内的烧结物用 60~70℃的去离子水溶出,过滤,用去离子水洗涤不溶物3 次。将所得滤液转入蒸馏烧瓶中,加热至 60℃,滴加浓硝酸至溶液的 pH 值小于 1,升温使溶液沸腾,蒸气经过冰水冷凝管后收集于锥形瓶中(锥形瓶置于冰水中)。蒸馏结束后,用经过冷冻的去离子水将冷凝管中的晶体冲洗到锥形瓶中,此时在锥形瓶中已经形成土黄色的 OsO_4晶体。

(4) 将所得 OsO_4晶体用经过冷冻的去离子水洗涤,过滤,将所得晶体冷冻真空干燥(方法同 RuO_4的生产),密封包装后储存于冰库中。

生产操作应该注意的事项:

(1) OsO_4的熔点比 RuO_4的熔点略高,OsO_4的沸点比 RuO_4的沸点高得多,但 OsO_4的挥发损失比 RuO_4的挥发损失大得多,这主要是二者的生成条件不同以及动力学因素造成的。挥发出来的 OsO_4具有强烈的不愉快气味,有毒,能刺激眼鼻和喉部,在生产操作和使用时应注意防护。

(2) OsO_4有很强的氧化性(但比 RuO_4弱),在生产操作和包装过程中应注意不与还原性物质接触。

86

钌化工产品

钌的精细化工产品主要包括四氧化钌、水合二氧化钌、三氯化钌和氯钌酸铵等，主要应用于电子浆料、电子元器件镀钌和部分催化剂的制备。

86.1 四氧化钌和水合二氧化钌

四氧化钌(RuO_4)是最重要的钌化合物，是制备其他含钌化合物的重要原料。水合二氧化钌($RuO_2 \cdot nH_2O$)是厚膜电阻浆料中的重要导电材料。

制备方法：

(1) 在镍坩埚中先加入一定量的 KOH 和 KNO_3 固体混合物(按质量比 1∶1 配成)使锅底覆盖住，称取一定量的金属钌粉置于其中，再在上面覆盖一层 KOH 和 KNO_3 固体混合物，压实。

(2) 将坩埚置于高温炉中，逐步升温至 250℃，保温 10 min，再升温至 550℃，保温 1 h。继续升温至 780℃，保温 30 min。停止加热，随高温炉冷却至室温。

(3) 将坩埚内的烧结物用 60 ~ 70℃ 的去离子水溶出，过滤，用去离子水洗涤不溶物 3 次。将所得滤液转入蒸馏烧瓶中，加热至 60℃，通入氯气，升温使溶液沸腾，蒸气经过冰水冷凝管后收集于锥形瓶中(锥形瓶置于冰水中)。蒸馏结束后，用经过冷冻的去离子水将冷凝管中的晶体冲洗到锥形瓶中，此时在锥形瓶中已经形成黄色的 RuO_4 晶体。

(4) 将所得 RuO_4 晶体用经过冷冻的去离子水洗涤，过滤后将晶体转入减压蒸馏瓶中，将蒸馏瓶置于冰水中减压干燥晶体。所得 RuO_4 晶体密封包装于玻璃瓶中，冷冻储存。

(5) 若要得到二氧化钌(RuO_2)，则在第(3)步蒸馏时将蒸气通入 6 mol/L 的盐酸中，此时 RuO_4 与盐酸作用生成氯钌酸(H_2RuCl_6)。在此溶液中滴加 6 mol/L 的 NaOH 溶液至溶液 pH = 10 ~ 12，溶液中即析出深蓝色水合二氧化钌($RuO_2 \cdot nH_2O$)沉淀。过滤，用去离子水反复清洗沉淀，置于真空烘箱(80℃)干燥。产品($RuO_2 \cdot nH_2O$)经过化验合格后包装入库。

生产操作应该注意的事项：

(1) RuO_4 晶体的沸点仅为 40℃，易挥发，有毒性。在操作时应注意防护。

(2) 通入氯气蒸馏 RuO_4 时，RuO_4 随水蒸气一起挥发，经过冰水冷凝管后收集于锥形瓶中。在此过程中有部分 RuO_4 在冷凝管中结晶出来，在蒸馏结束后应该用经过冷冻的去离子水将冷凝管中的晶体冲洗到锥形瓶中。RuO_4 晶体的干燥采用减压冷冻干燥效果更好。另外，RuO_4 有很强的氧化性，在生产操作和包装过程中应注意不与还原性物质接触。

(3) 水合二氧化钌很稳定，不容易挥发。

86.2 三氯化钌

三氯化钌($RuCl_3 \cdot nH_2O$)是多相催化或均相催化、电镀、电子工业等重要的化工原料。

制备方法:

(1) 将金属钌粉碱熔、水浸、通入氯气进行蒸馏(方法同四氧化钌的制备),将蒸气通入6 mol/L的盐酸中,此时RuO_4与盐酸作用生成氯钌酸(H_2RuCl_6)。

(2) 将所得的氯钌酸加热浓缩,则在溶液中析出黑褐色的$RuCl_3 \cdot nH_2O$沉淀,用少量去离子水洗涤,置于真空烘箱(50℃)干燥。产品$RuCl_3 \cdot nH_2O$经过化验合格后包装入库。

86.3 氯钌酸铵

氯钌酸铵($(NH_4)_2RuCl_6$)是镀钌工艺中常用的钌盐之一。

制备方法:

(1) 将金属钌粉碱熔、水浸、通入氯气进行蒸馏(方法同四氧化钌的制备),将蒸气通入6 mol/L的盐酸中,此时RuO_4与盐酸作用生成氯钌酸(H_2RuCl_6)。将所得溶液过滤,滤液置于高位槽。

(2) 将固体氯化铵配成饱和溶液,置于反应器中,在搅拌下从高位槽中滴加氯钌酸溶液,溶液中逐渐析出暗红色的氯钌酸铵($(NH_4)_2RuCl_6$)沉淀。用少量乙醇洗涤晶体至无色后,置于真空烘箱(80℃)干燥。产品$(NH_4)_2RuCl_6$经过化验合格后包装入库。

参考文献

[1] 万代发. 左永伟. 高纯硝酸银的研制和工业化[J]. 安徽化工,2002(3):7~9.

[2] 谢东. 用杂银为原料生产高纯硝酸银工艺[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版,2001,14(3):327~328.

[3] 周全法,徐正,包建春. 纳米级氧化银及其生产工艺:中国专利,ZL01108083.3[P]. 2001.

[4] 周全法,王琪,刘玉海. 鼓氧氰化法生产高纯度氰化银钾的研究[J]. 无机盐工业,2002,34(1):14~15.

[5] 周全法,徐正,包建春,等. 还原保护法制备纳米级银粉的研究[J]. 精细化工,2001,18(1),39~42.

[6] 周全法,王琪,徐正. 鼓氧氰化法生产高纯度氰化亚金钾的研究[J]. 黄金,2002,23(5):34~36.

[7] 周全法,徐正,包建春. 一种纳米级金粉的制备方法:中国专利,ZL00112239.8[P]. 2000.

[8] 周全法,徐正,包建春. 耐高温烧结金水及其生产工艺:中国专利,ZL01134072X[P]. 2001.

[9] 周全法. 贵金属深加工及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.

第14篇 贵金属材料的应用与发展

贵金属生产技术实用手册

第1篇 总论
第2篇 贵金属矿床
第3篇 贵金属采矿
第4篇 贵金属选矿
第5篇 金银冶金
第6篇 铂族金属冶金
第7篇 尾矿设施
第8篇 矿井提升及选矿机电设备
第9篇 贵金属二次资源的回收与利用
第10篇 贵金属取样与测试
第11篇 黄金工业环境保护
第12篇 贵金属技术经济及案例
第13篇 贵金属化工产品深加工
● 第14篇 贵金属材料的应用与发展
附 录

87

贵金属在电镀工业中的应用

金、银及铂族金属因其优异的性能在工业和日常生活中有广泛的应用，但由于价格昂贵，在许多方面限制了它们的使用。用电镀等方法使某些物体表面涂布一层贵金属是满足人们在工业和日常生活中对贵金属大量需求的一种廉价方法。

中国古代在物体表面涂布的贵金属以金、银为主，传统的方法叫涂镀。金、银涂镀多用于首饰、皇宫建筑、佛教庙宇及佛像神座等物体表面。这种传统方法已沿用了几千年。到20世纪初，中国开始引进电镀金、银的方法，但许多作坊仍然沿用中国传统的涂镀方法——火镀，并沿用古代涂镀工艺的现成名词，将电镀统称为“镀金”。对铂族金属的电镀，则是到20世纪才发展起来。铂族金属镀层一般呈银白色，熔点很高，化学性质相似且稳定，在现代工业中越来越重要，但因价格比金、银要昂贵得多，所以铂族金属的电镀主要集中在以其他材料为底材的电子产品及少量其他产品的电镀上。

87.1 镀金

由于金具有很高的化学稳定性和良好的导电性，质地软，硬度低，有极好的延展性及可塑性，易抛光，因此将金涂布到有关物体的表面所得的金镀层具有很好的抗变色性能，良好的导电性能，耐高温、易焊接；缺点是相应的金镀层的硬度较低，很容易划伤表面。但是，如果在普通镀金溶液中，加入少量锑、钴等金属离子，就可以获得硬度大于130 HV的硬金镀层。含5%锑的金合金镀层，硬度可达200 HV以上，金铜合金镀层的硬度可达300 HV以上，而且具有一定的耐磨性能。目前，镀金的对象已经从过去的以首饰、艺术品为主，逐步转向以通讯设备、宇航工业、电器设备和精密仪器仪表等设备为主。镀金的质量要求也从过去的以表面装饰效果为主转向以各种特定要求的电、光性能和化学性能为主。镀金的方式则从单一的氰化物电镀金逐步向非氰化物镀金、化学镀金等多种方式转变。镀层的形式则从单纯的表面金镀层向复合镀层和去掉基底材料的电铸镀层等多种形式转变。

目前，使用的镀金溶液配方较多，常见的有氰化物镀金、柠檬酸盐酸性镀金和亚硫酸盐碱性镀金等3种配方。

87.1.1 氰化物镀金

87.1.1.1 工艺特点

氰化物虽然剧毒，但因氰化物与有关金属离子（如金、银、锌、铜等）形成配合物的稳定常数大，在电镀过程中释放金属离子的速度均匀，所得镀层的表面光洁度和固牢度具有其他电镀方式所不可比拟的优势，因此氰化物电镀至今仍是最主要的电镀方式。氰化物镀金的

工艺较为成熟,深镀能力和均镀能力良好。在镀液中,还可以添加镍、钴等其他金属来提高镀层的耐磨性或改善其他性能。氰化物镀金液中金的存在形式为 $Au(CN)_2^-$,镀液中必须保持适度过量的氰化物,以使获得的镀层细致光亮;缺点是氰化物镀金溶液的配制较为复杂,溶液有剧毒,所得镀层较软且孔隙较多。因而,氰化物镀金在某些方面受到一定的限制。

87.1.1.2 氰化物镀金的工艺条件

由于镀金基底材料不同和对所得镀层的性能要求不同,氰化物镀金的配方和工艺条件很多。各电镀企业往往根据自身的实际情况逐步形成自己特定的镀金配方和镀金工艺。常见氰化物镀金的配方和工艺条件见表87-1。

表87-1 氰化物镀金溶液成分及工作条件

溶液成分及工作条件	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5	配方6
金[$KAu(CN)_2$形式]/g·L^{-1}	4~5	3~5	4~12	4	12	1~5
氰化钾[KCN 总量]/g·L^{-1}	15~20	15~25	30		90	
氰化钾[KCN 游离]/g·L^{-1}		3~6		16		8~10
氢氧化钠[NaOH]/g·L^{-1}						1
碳酸钾[K_2CO_3]/g·L^{-1}	15		30	10		100
钴氰化钾[$K_3Co(CN)_6$]/g·L^{-1}				12		
磷酸氢二钾[K_2HPO_4]/g·L^{-1}			30			
氰化银钾[$KAg(CN)_2$]/g·L^{-1}					0.3	
镍氰化钾[$K_2Ni(CN)_4$]/g·L^{-1}					15	
硫代硫酸钠[$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$]/g·L^{-1}					20	
温度/℃	60~70 或室温	60~70	50~65	70	21	55~60
pH 值	8~9		12			
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.05~0.1	0.2~0.3	0.1~0.5	2	0.5	2~4
阳极材料	金、铂	金	金	金	金	金

注:配方1,2为一般镀金;配方3由于腐蚀铜合金基体,故不宜用于印刷电路板的电镀;配方4为镀硬金;配方5为镀亮金;配方6为加厚镀金。

87.1.1.3 氰化物镀金溶液的配制

氰化物镀金工艺的缺点之一是镀金溶液的配制过程很复杂,一般人员难以掌握。因为传统镀金溶液在配制时,一般直接将黄金或三氯化金作为起始原料,将金或三氯化金先制成氰化亚金钾,再进行配缸。这一过程实际上进行的是氰化亚金钾产品的生产。但对电镀企业而言,从黄金或三氯化金开始制备氰化亚金钾的随意性较大,一般人员难以掌握,毕竟电镀企业是贵金属深加工产品的用户而非生产者。这种局面促进了贵金属深加工行业的新产品开发,一种新的深加工产品——氰化亚金钾由此而诞生。现在,贵金属深加工企业已经开始大量生产氰化亚金钾以满足镀金的需要,因此电镀企业现在只需直接用市售的氰化亚金钾配缸,即将氰化亚金钾和其他组分分别用去离子水配成规定浓度的溶液,混合,搅拌均匀并调整溶液的 pH 值至规定范围即可。

87.1.1.4 镀液成分及工艺条件对镀金的影响

(1) 金含量的影响。金是镀金的成膜物质,是镀金液的主要成分。金含量偏低,所得金

镀层的结晶细致,但颜色较浅,允许的阴极电流密度范围的上限值较小。镀液金含量过高,金镀层发红,颜色变暗,结晶较粗。

(2) 氰化钾是主要配位(络合)剂,可以促进阳极正常溶解。氰化钾含量偏低时,阳极溶解不良,镀层颜色加深,结晶变粗。氰化钾含量偏高时,镀液中金的含量增加,镀层颜色较浅。

(3) 碳酸钾是导电盐,由于空气中二氧化碳的作用,镀液中的碳酸盐会逐渐增加,含量过高时,镀层会产生斑点。因此,在配缸时碳酸钾不能加得太多。

(4) 磷酸氢二钾是一种导电盐,既有提高镀液导电能力的作用,又是一种缓冲剂,并能改善镀层光泽。

(5) 镍氰化钾、钴氰化钾这两种成分的加入量都很小。它们的作用主要是改变镀层的结构,从而提高镀层的硬度或光亮度。镍在电镀时只是微量析出或不析出,当镀层中含 1% ~2% 的镍时,镀层硬度可提高到 180 HV,为普通纯金镀层的 2 倍多。钴在电镀过程中基本上不共沉积,但它可以改变镀层结构,使镀层硬度增加 1 倍,提高耐磨性 1 ~2 倍。

(6) 镀液中存在 Na^+ 时,会导致阳极钝化,溶液呈褐色。所以,氰化物镀金液要避免使用氰化钠而采用氰化钾。

(7) 阳极采用 99.99% 的纯金板,但镀液中由于不含 Na^+,在电镀过程中镀液中金的浓度会逐渐升高。因此,常将一部分金阳极改用不溶性阳极,如用铂、镀铂的钛或不锈钢作阳极。

(8) 温度对允许电流密度上限和镀层外观色泽有明显的影响。升高温度,能加大允许的阴极电流密度范围,但超过 70℃,镀层呈赤黄色发暗,结晶变粗。

(9) 阴极电流密度对镀层的外观色泽有明显的影响,氰化镀金一般采用较低的阴极电流密度。阴极电流密度太高,会大量析氢、镀层松软,带赤黄色甚至变粗,还可能有金属杂质的共析。

(10) 杂质的影响。在氰化镀金溶液中,铜、银、砷、铅等杂质元素的离子会影响镀层的结构,降低镀层的外观色泽、导电性和焊接性,应注意避免混入。

87.1.2 柠檬酸盐酸性镀金

87.1.2.1 工艺特点

柠檬酸盐镀金与氰化物镀金相比是一种低氰或微氰酸性镀金新工艺。镀液中金以 $Au(CN)_2^-$ 的形式存在。镀液稳定,毒性小,工作温度范围宽,镀层致密,平滑,孔隙率较小,耐腐性和可焊性好。镀液对印制的黏合剂无溶解作用,因此更适合于印刷电路板电镀。当加入一定量的胺类等含氮有机物或含镍等金属盐时,可得到更加平滑、致密并带有光泽的镀层,尤其是加入微量锑、钴等金属盐时,可得到硬金镀层,硬度可达 160 ~200 HV,耐磨性能非常好。柠檬酸盐酸性镀金电流效率比较低,一般只有 30% ~60%,但由于可以使用较大电流密度,可达氰化镀金的 4 倍,因此沉积速度快。

87.1.2.2 柠檬酸盐酸性镀金的工艺条件

常见柠檬酸盐酸性镀金的配方和工艺条件见表 87-2。

表 87-2 柠檬酸盐酸性镀金的配方和工艺条件

溶液成分及工作条件	配方 1	配方 2	配方 3
金[以 $KAu(CN)_2$ 形式加入]/g·L^{-1}	4 ~ 10	10 ~ 20	10 ~ 15
柠檬酸铵[$(NH_4)_3C_6H_5O_7$]/g·L^{-1}	110 ~ 120		
酒石酸锑钾[$KSb(C_4H_4O_6)_3$]/g·L^{-1}	0.05 ~ 0.3		
柠檬酸钾[$K_3C_6H_5O_7$]/g·L^{-1}		30 ~ 70	50 ~ 70
氰化钴钾[$K_3Co(CN)_6$]/g·L^{-1}			0.5 ~ 1
柠檬酸[$H_3C_6H_5O_7$]/g·L^{-1}		30 ~ 50	30 ~ 70
温度/℃	20 ~ 45	30 ~ 50	20 ~ 40
pH 值	5.2 ~ 5.8	4.5 ~ 5.0	3.5 ~ 4.5
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.2 ~ 0.5	0.5 ~ 1.0	0.5 ~ 1
阳极材料	铂、石墨、不锈钢	铂、石墨	铂、石墨

87.1.2.3 柠檬酸盐镀金液的配制

将所需量的氰化亚金钾用去离子水溶解后加到镀槽中，再将其他各组分溶解后加到镀槽中，搅拌均匀，补充去离子水至工作体积，用柠檬酸和氨水调整 pH 值至工艺范围，试镀合格后投产。

87.1.2.4 镀液各成分和工艺条件的影响

（1）氰化亚金钾是镀液的主要成分之一。含量不足时，允许电流密度太低，镀层呈暗红色。含量过高，镀层发花。

（2）柠檬酸及其盐是主配位剂，兼有缓冲作用。与金形成配合物，可以提高阴极极化作用，使金镀层结晶细致光亮。含量低时，溶液导电性和均镀能力差。含量过高时，阴极电流效率下降，并容易使镀液老化。

（3）酒石酸锑钾和氰化钴钾是增加镀层硬度的添加成分。它们在电镀过程中可以微量地与金共沉积为金合金，但并不与金共沉积进入镀层，而只是改变镀层结构。少量加入酒石酸锑钾和氰化钴钾可以大大提高镀层硬度，使镀层光亮，耐磨，但用量应适当。

（4）温度主要影响电流密度范围，应注意控制。

（5）阳极材料最好采用不溶性阳极，如铂、钛，若采用不锈钢，使用前必须进行电解或机械抛光，否则会产生腐蚀、污染镀液。一般情况下不使用不锈钢和钢阳极。

（6）由于阳极为不溶性电极，故必须定期补充金含量。

（7）严格控制镀液的 pH 值，以获得满意的镀金层色泽。pH 值对镀金层色泽的影响见表 87-3。

表 87-3 柠檬酸镀金溶液 pH 值对金镀层色泽的影响

pH 值	>6	<0.85	3.5 ~ 4.5	4.5 ~ 5.8
金镀层颜色	无光泽	无光泽	光泽，带红色	光亮，金黄色

87.1.3 亚硫酸盐碱性镀金

87.1.3.1 工艺特点

亚硫酸盐镀金是一种无氰镀金新工艺。金以 $KAu(SO_3)_2$ 的形式加入镀液中，配位剂可

用亚硫酸钠或亚硫酸铵。镀液的特点是不含剧毒的氰化物，无毒，比较稳定，均镀能力和深镀能力较好，镀层细致光亮，与铜、镍、银等金属底层结合牢固，耐酸，抗盐雾性好，加入锑或钴盐，还可以镀硬金。

87.1.3.2 亚硫酸盐碱性镀金的配方和工艺条件

常见亚硫酸盐碱性镀金的配方和工艺条件见表87-4。

表87-4 亚硫酸盐碱性镀金的配方和工艺条件

镀液成分与工作条件	配方1	配方2	配方3	配方4
金[以 $AuCl_3$ 形式加入，配方4以 $HAuCl_4$ 形式加入]/g·L^{-1}	5~25	25~35	10~15	8~15
亚硫酸铵[$(NH_4)_2SO_3$]/g·L^{-1}	150~250			
亚硫酸钠[$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$]/g·L^{-1}		120~150	140~180	150~180(无水)
柠檬酸钾[$K_3C_6H_5O_7$]/g·L^{-1}	80~120		80~100	
柠檬酸铵[$(NH_4)_3C_6H_5O_7$]/g·L^{-1}		70~90		
EDTA/g·L^{-1}		50~70	40	2~5
硫酸钴[$CoSO_4 \cdot 7H_2O$]/g·L^{-1}		0.5~1	0.5~1	0.5~1
氯化钾[KCl]/g·L^{-1}			60~100	
磷酸氢二钾[K_2HPO_4]/g·L^{-1}				20~35
硫酸铜[$CuSO_4 \cdot 5H_2O$]/g·L^{-1}				0.1~0.2
pH值	8.9~9.5	6.5~7.5	8~10	9.0~9.5
温度/℃	45~65	室温	40~60	45~50
搅 拌	阴极移动	空气搅拌		阴极移动20~30次/min
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.1~0.8	0.2~0.3	0.3~0.8	0.1~0.4
阳 极	金	金	金	金板(99.99%)

87.1.3.3 亚硫酸盐镀金溶液配制

(1) 将计算量的三氯化金用去离子水配成含金量为20%~25%的溶液，然后用50%的氢氧化钾溶液中和至pH值为8~10。此时，溶液为浅酱油色。中和反应为放热反应，所以中和要慢，必要时可适当降温(温度<25℃)。中和过程，溶液由浅黄色透明→不透明橙红色→透明橙红色(pH=7时透明)→浅酱油色。

(2) 将计算量的亚硫酸铵溶解于50~60℃的热去离子水中。

(3) 在不断搅拌下，将溶液(1)缓慢加入溶液(2)，此时溶液为浅黄色透明液，继续加热到55~60℃，溶液逐渐变成无色透明液。

(4) 加入计算量的柠檬酸钾，加水至工作体积，调整pH值为8.5。

87.1.3.4 亚硫酸盐镀金液组分和工艺条件的影响

(1) 金离子含量较高，允许电流密度较高。金离子含量过低，允许电流密度范围窄，镀层色泽差。

(2) 亚硫酸铵是一种还原剂，把三价金还原成一价金。同时，它又是一种配位剂，和金离子生成亚硫酸金铵配合物，从而提高阴极极化，改善镀液的均镀和深镀能力。

(3) 柠檬酸钾有配位和缓冲 pH 值两种作用,可以改善金镀层和基底金属的结合力。

(4) 应严格控制镀液 pH 值大于 8,这是保证镀液稳定的根本因素。当 pH < 6.5 时,镀液将随时出现混浊,这时可用氨水或氢氧化钾调整。当 pH > 10 时,镀层呈暗褐色,应立即加柠檬酸调整。

(5) 加温可以提高电流密度上限值,提高电流速度。但加温时要防止局部过热,使溶液分解而析出硫化金沉淀。

(6) 采用阴极移动或空气搅拌,以防止局部 pH 值下降,造成镀液不稳定。

(7) 阳极用金板,不宜使用不锈钢。阳极面积: 阴极面积 = 3:1,否则将引起阳极钝化,使镀液不稳定。由于阳极是不溶性的,故镀液中金含量将不断被消耗,因此要经常添加含金的补充液。

(8) 为防止银、铜、镍等基底金属与镀液中的氨起作用,生成配位离子污染镀液,电镀时要带电入槽,且用作挂具的铜棒和挂钩均要求镀上一层金。

(9) 亚硫酸盐过热会分解析出 S^{2-},并与 Au^{+} 生成棕黑色硫化 Au_2S 沉淀。因此,槽液加温最好使用水浴间接加温。

(10) 定期分析金和 SO_3^{2-} 的含量,及时补充调整以保证镀液的稳定性。

(11) 若镀液长期使用失效,则可加入适量的浓盐酸,使 pH 值至 3 ~ 4,即可得土黄色金粉沉淀,过滤,用去离子水洗净,烘干,回收的金粉可配成雷酸金直接加入镀液中使用。

87.1.4 金合金电镀

由于金的价格昂贵,以及纯金硬度低,耐磨性差,使纯金镀层的应用受到一定限制。在实际应用中,常用电镀金合金(如金银合金、金铜合金、金铁合金、金镍合金、金钴合金、金锑合金以及金铜镉合金等)来代替镀纯金。电镀金合金不但能获得多种色泽瑰丽的装饰外观,提高镀层的硬度和耐磨性,而且也大大节约了纯金的用量。

87.1.4.1 工艺条件

由于电镀金合金的种类和电镀的方式很多,因此金合金电镀的镀液配方和电镀工艺条件很多。常见金合金电镀的配方和工艺条件见表 87-5 至表 87-12。

表 87-5 电镀金银合金的配方和工艺条件

溶液成分及工作条件	配 方
金[$KAu(CN)_2$]/g · L^{-1}	6 ~ 48
银[$KAg(CN)_2$]/g · L^{-1}	0.08 ~ 0.4
氰化钾[KCN]/g · L^{-1}	10 ~ 200
pH 值	11 ~ 13
温度/℃	室 温
阴极电流密度/A · dm^{-2}	0.27 ~ 0.5
阳极材料	金 板
搅拌方式	阴极移动
镀层色泽	光亮黄金色

表 87-6　电镀金铜合金的配方和工艺条件

镀液成分与工作条件	配方 1	配方 2
金[$KAu(CN)_2$]/g·L^{-1}	50	3
硫酸铜[$CuSO_4 \cdot 5H_2O$]/g·L^{-1}	10	
EDTA/g·L^{-1}	20	
磷酸二氢钾[KH_2PO_4]/g·L^{-1}	60	
氰化亚铜[CuCN]/g·L^{-1}		8~14
氰化钾[KCN]/g·L^{-1}		1~1.5
亚硫酸钠[Na_2SO_3]/g·L^{-1}		9~10
pH 值	3.5~4.5	7~7.2
温度/℃	35~38	75~85
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.5~1.0	0.1~0.25
阳极	不锈钢	不锈钢
搅拌方式	阴极移动	阴极移动
色泽	光亮玫瑰金色	光亮玫瑰金色

表 87-7　电镀金铜银合金的配方和工艺条件

镀液成分及工作条件	配　方
金[$KAu(CN)_2$]/g·L^{-1}	4~6
银[$KAg(CN)_2$]/g·L^{-1}	0.05~0.1
铜[以硫酸铜形式加入]/g·L^{-1}	0.2~5
氰化钾[KCN]/g·L^{-1}	10~100
温度/℃	室温
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.7~0.8
阳极材料	不锈钢板
色泽	桃红色

表 87-8　电镀金钴合金的配方和工艺条件

镀液成分及工作条件	配　方
金[$KAu(CN)_2$]/g·L^{-1}	5~10
硫酸钴[$CoSO_4 \cdot 7H_2O$]/g·L^{-1}	15~20
柠檬酸钾[$K_3C_6H_5O_7$]/g·L^{-1}	50~90
柠檬酸[$H_3C_6H_5O_7$]/g·L^{-1}	40~50
硫酸铟[$In_2(SO_4)_3$]/g·L^{-1}	1~2
pH 值	3.5~4.5
温度/℃	35~38
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.5~1.0
阳极材料	不锈钢或钛板
搅拌方式	阴极移动
色泽	光亮金黄

表 87-9 电镀金锑合金的配方和工艺条件

镀液成分及工作条件	配方 1	配方 2	配方 3
金[$KAu(CN)_2$]/g·L^{-1}	12~14		
柠檬酸钾[$K_3C_6H_5O_7$]/g·L^{-1}	12~14	8~120	
柠檬酸[$H_3C_6H_5O_7$]/g·L^{-1}	20~25		
酒石酸锑钾[$KSbC_4H_4O_7 \cdot 1/2H_2O$]/g·L^{-1}	0.8~1	0.1~0.15	0.5~0.6
金[以 $AuCl_3$ 形式加入]/g·L^{-1}		5~20	
亚硫酸铵[$(NH_4)_2SO_3$]/g·L^{-1}		150~250	
金[以 $KAu(CN)_2$ 形式加入]/g·L^{-1}			5~10
柠檬酸氢二铵[$(NH_4)_2HC_6H_5O_7$]/g·L^{-1}			80~120
pH 值	5.1~5.8	8~11	5.4~5.8
温度/℃	40~60	40~60	30~40
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.3~0.4	0.1~0.5	0.1~0.2
搅拌方式			
阳极材料	金板或钛板	金板或钛板	金板或钛板
色泽	金黄色	金黄色	金黄色

表 87-10 电镀金镍合金的配方和工艺条件

镀液成分及工作条件	配 方
金[$KAu(CN)_2$]/g·L^{-1}	3.5
镍氰化钾[$K_2Ni(CN)_4$]/g·L^{-1}	10
氰化钾[KCN]/g·L^{-1}	28
氯化铵[NH_4Cl]/g·L^{-1}	7
温度/℃	80
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.2
色泽	浅白色

表 87-11 电镀金钯铜合金的配方和工艺条件

镀液成分及工作条件	配 方
金[以亚硫酸金形式加入]/g·L^{-1}	5
钯[以乙二胺钯形式加入]/g·L^{-1}	5
铜[以硫酸铜形式加入]/g·L^{-1}	0.2
EDTA/g·L^{-1}	100
亚硫酸钠[Na_2SO_3]/g·L^{-1}	50
乙二胺/g·L^{-1}	10
pH 值	9.0
温度/℃	50
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.8
色泽	粉红色

表 87-12　电镀金钯铜镍合金的配方和工艺条件

镀液成分及工作条件	配　方
金[$AuCl_3 \cdot 2H_2O$]/g·L^{-1}	0.25
钯[$PdCl_2$]/g·L^{-1}	3
铜氰化钾[$K_2Cu(CN)_4$]/g·L^{-1}	0.5
镍氰化钾[$K_2Ni(CN)_4$]/g·L^{-1}	3
氰化钠[NaCN]/g·L^{-1}	3
磷酸钠[$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$]/g·L^{-1}	60
温度/℃	55~65
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.2~0.5
色泽	淡红色

87.1.4.2　镀后处理

金合金镀后一般要进行封闭处理或浸涂透明防护涂料处理。封闭处理是将镀件置于煮沸的去离子水中浸 10 min,然后烘干。其目的一是彻底清除镀层孔隙中的残余镀液,二是使镀层的孔隙在沸水中封闭,以提高金合金镀层的抗腐蚀能力。

87.2　镀银

银镀层主要用于民用品(如餐具、家庭用具及各种工艺品等)和工业用品(如电子元器件、仪器、仪表及化工设备等)的表面装饰和改性。随着信息产业的飞速发展,用于计算机和通讯工具等高档设备上的镀银件越来越多,使镀银对象从以民品为主逐渐转向了以工业产品(尤其是电子产品)为主,镀银的质量要求也从以表面装饰为主转向了以镀银层的特定光、电和化学性能为主。根据镀银溶液是否含氰,通常将镀银工艺分为氰化物镀银和无氰镀银两种。氰化物镀银的优点和缺点与氰化物镀金相似,目前仍是国内镀银的主要工艺。

87.2.1　氰化物镀银

87.2.1.1　工艺特点

氰化物镀银的镀液的主要成分是氰化银钾配合物和游离氰化物。为了获得光亮镀层,可添加适当的光亮剂。该镀液均镀能力和深镀能力好,镀液稳定,镀层结晶细致,外观为银白色,但氰化物剧毒,生产时要求具备良好的通风和废水处理条件。

87.2.1.2　氰化物镀银的配方和工艺条件

常见的氰化物镀银 5 种配方和工艺条件见表 87-13。各电镀企业根据所镀材料的不同和所得镀层的性能要求不同,所用镀银配方和工艺条件不尽相同。

表 87-13　氰化物镀银的配方和工艺条件

镀液成分及工作条件	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
氯化银[AgCl]/g·L^{-1}	35~40	55~65			
硝酸银[$AgNO_3$]/g·L^{-1}					
氰化银[AgCN]/g·L^{-1}				65~135	41

续表 87-13

镀液成分及工作条件	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
氰化钾[KCN 总量]/g·L^{-1}	65 ~ 80	70 ~ 75		80 ~ 135	60
游离氰化钾[KCN]/g·L^{-1}	35 ~ 45			45	75
碳酸钾[K_2CO_3]/g·L^{-1}				15	60
氢氧化钾[KOH]/g·L^{-1}					11
1,4 - 丁炔二醇[$C_4H_6O_2$]/g·L^{-1}		0.5			
M 促进剂[2 - 巯基苯骈噻唑]/g·L^{-1}		0.5			
氰化银钾[$KAg(CN)_2$]/g·L^{-1}			55 ~ 80		
硫氰酸钾[KSCN]/g·L^{-1}			150 ~ 250		
氯化钾[KCl]/g·L^{-1}			25		
温度/℃	10 ~ 35	15 ~ 35	10 ~ 50	20 ~ 30	30 ~ 45
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.1 ~ 0.5	1 ~ 2	0.5 ~ 1.5	1.5 ~ 5	2 ~ 11
搅拌				搅拌	搅拌

注:配方 1 为一般常用镀银;配方 2 为快速光亮镀银;配方 3 为低氰镀银;配方 4 为厚镀银;配方 5 为快速镀银。

87.2.1.3 氰化物镀银溶液的配制

与镀金一样,传统的氰化物镀银溶液配制时,一般是以硝酸银、氯化银或氰化银作为起始原料,使它们与氰化钾溶液反应而制成氰化银钾溶液,然后再进行配缸。对电镀企业而言,从以上 3 种物质开始配缸的随意性较大,一般人员难以掌握,且在镀液中引入了大量的硝酸根和氯离子,对有些电子产品的镀银产生不良影响。现在,贵金属深加工企业已经开始大量生产氰化银钾以满足镀银的需要,因此,电镀企业只需直接用市售氰化银钾配缸,即把氰化银钾和其他组分分别用去离子水配成规定浓度的溶液,混合,搅拌均匀并调整溶液的 pH 值至规定范围即可。只有少数镀银工艺中仍用下列配缸方法来配制氰化物镀银溶液。

A 氯化银的制备

用硝酸银和氯化钠反应,制取氯化银,其反应方程式为:

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

配制过程:将硝酸银和氯化钠分别溶解在去离子水中(制取 1 g 氯化银约需硝酸银 1.18 g 和过量氯化钠 0.5 g),将溶解好的氯化钠溶液慢慢加入到硝酸银溶液中,并且不断地搅拌使之完全反应,生成白色氯化银沉淀。用去离子水清洗氯化银沉淀 4 ~ 5 次。制取氯化银时,应该尽量避免强光照射,最好在暗室中制备,以防止氯化银感光变色。

B 氰化物镀银溶液的配制

将计算量的氰化钾溶解在 1/3 镀槽体积的去离子水中,在不断搅拌下,将新制备的氯化银加到氰化钾溶液中,氯化银与氰化钾反应方程式为:

$$AgCl + 2KCN \longrightarrow K[Ag(CN)_2] + KCl$$

根据计算,1 g 氯化银可与 0.9 g 氰化钾络合生成 $K[Ag(CN)_2]$,一般按 $m(AgCl):m(KCN) = 1:1$ 加入。

将碳酸钾、氢氧化钾、1,4 - 丁炔二醇分别溶解于少量去离子水中,然后加入镀槽。促进剂可用 5 倍量的乙醇溶解后,过滤,在搅拌下加入镀银溶液中,试镀合格后便可投产。

87.2.1.4 氰化物镀银溶液各组分及工艺条件的影响

(1) 银盐是溶液中的主盐。银含量高,可增加溶液的导电性。但银含量过高,会使银与氰化钾形成的配合物不稳定,阴极极化小,镀层粗糙发黄,阳极溶液钝化。银含量过低,则会使银层沉积速度慢,阳极溶解快。因此,应对镀液中的银含量进行严格控制。

(2) 为了保证溶液中 $Ag(CN)_2^-$ 配位离子足够的稳定性,溶液中必须有一定的游离氰化物存在。游离氰化物的存在还能提高阴极极化性能,使镀层细致均匀。

(3) 碳酸盐能增加溶液的导电性,其缺点是阳极极化作用增加,允许含量不大于 90 g/L。溶液中碳酸盐的含量,随着工作时间的增长而增加,这是由于氰化物溶液从空气中吸收二氧化碳而逐渐积聚起来的。因此,有许多配方中不加碳酸盐。

(4) 光亮剂可使镀层结晶细致光亮,并能扩大阴极电流密度范围。但含量过多时,镀层表面产生条纹,降低镀层的抗变色性能,阳极容易钝化变黑。含量过高时,还会增大镀层的脆性。光亮剂在电镀过程中会分解出副产物,需定期用活性炭处理。

(5) 提高镀液温度,虽然可以增加阴极电流密度,提高生产效率,但是会加快溶液的挥发以及生成碳酸盐的速度,放出有毒气体,使溶液不稳定。所以,镀液一般不加热。一般地说,阴极电流密度与银和添加剂含量的高低有很大关系,如果银含量较高,添加剂的量适当,同时移动阴极,可允许使用的阴极电流密度较高。但阴极电流密度过高,会使镀层变得粗糙,失去光泽。

(6) 在氰化物镀银溶液中,宜用氰化钾而不宜用氰化钠。因为钾盐比钠盐的导电能力好,可以采用较高的电流密度,阴极极化作用稍高,镀层均匀细致,钾盐本身含硫量少,并且生成的碳酸钾溶解度稍大,不宜使阳极钝化。

(7) 阳极应采用含银量为 99.97% 的银板。若银阳极纯度不高,阳极表面会形成黑膜并脱落,从而导致镀层粗糙。

87.2.1.5 镀前处理

钢铁件和铜及其合金零件进入镀银溶液时,由于铁和铜等金属单质的活泼性比银大,容易与溶液中的 Ag^+ 发生置换反应,生成置换性镀银层。置换性镀银层的存在不仅严重影响镀层与基体的结合力,而且置换过程中产生的铁和铜离子还会污染镀液,加速镀液报废的速度。因此,镀件进入镀银槽之前,除按常规进行镀前处理外,一般还需进行特殊的镀前处理。常用的方法是汞齐化、浸银和预镀银。

A 汞齐化

将需要镀银的紫铜、黄铜或经过预镀铜的零件浸在含汞的溶液中,零件表面上形成铜和汞的合金——铜汞齐,这个过程叫汞齐化(或汞化)。经过汞齐化的零件表面的颜色应为均匀的略带浅蓝的银白色。经水洗后,在 1:1 的盐酸中浸数秒钟,水洗干净后再镀银。铁和镍合金在镀银前,应先预镀铜后再汞齐化,然后再镀银。

汞齐化溶液的配方和工艺条件见表 87-14。

表 87-14 常用汞齐化溶液的配方和工艺条件

溶液成分及工作条件	配方 1	配方 2	配方 3
氯化亚汞[Hg_2Cl_2]/g·L^{-1}	5~8	3~5	
无水亚硫酸钠[Na_2SO_3]/g·L^{-1}		80~100	

续表87-14

溶液成分及工作条件	配方1	配方2	配方3
EDTA/g·L^{-1}		3~5	
硫代硫酸钠[$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$]/g·L^{-1}	230~250		
氰化钾[KCN]/g·L^{-1}			60~70
硝酸银[$AgNO_3$]/g·L^{-1}		3~5	
氧化汞[HgO]/g·L^{-1}			6~8
温度/℃	10~35	10~35	室温
时间/s	3~5	3~5	3~5

B 浸银

由于汞的毒性大,其废液污染水质,所以最好用浸银代替汞齐化处理。浸银溶液的配方和工艺条件见表87-15。

表87-15 浸银溶液的配方和工艺条件

溶液成分及工作条件	配方1	配方2
硝酸银[$AgNO_3$]/g·L^{-1}	15~20	
金属银[以硫酸银加入]/g·L^{-1}		0.5~0.6
硫脲[$CS(NH_2)_2$]/g·L^{-1}	饱和状态(200~220)	
无水亚硫酸钠[Na_2SO_3]/g·L^{-1}		100~200
pH值	4(用1:1盐酸调整)	
温度/℃	15~30	15~30
时间/s	60~120	3~10

C 预镀银

钢铁或镍合金零件、青铜零件和精密度要求很高的铜及其合金零件,往往是预镀铜或预镀镍后再预镀银。预镀银溶液配方和工艺条件见表87-16。

表87-16 预镀银工艺条件

溶液成分及工作条件	配方1	配方2	配方3
氰化银[AgCN]/g·L^{-1}	2~3	3~5	0.7~1
氰化钾[总KCN]/g·L^{-1}	65~75	60~70	
碳酸钾[K_2CO_3]/g·L^{-1}		5~10	10~20
碱式碳酸铜[$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$]/g·L^{-1}	10~15		
亚铁氰化钾[$K_4Fe(CN)_6$]/g·L^{-1}			100~140
温度/℃	18~30	18~30	25~48
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.3~0.5	0.3~0.5	0.3~0.6
时间/s	30~60	60~120	180~380

87.2.1.6 镀后处理

镀银件在运输和贮存过程中,遇到大气中的二氧化硫、硫化氢、卤化物等腐蚀介质时,银

层表面很快生成氯化银、硫化银、硫酸银等难溶物质，使其光泽消失，并逐渐变成淡黄色、蓝紫色、黑褐色。银层变色不但影响其外观，而且严重地影响镀层的焊接性能和导电性能。

为了使银层有光亮的表面，提高镀银层抗变色能力，零件镀银后通常要经过镀后处理。目前，国内常用的防银变色主要方法有：浸亮、铬酸盐化学钝化、电化学钝化、镀贵金属（及其合金）或涂覆有机覆盖层等。

无论采用哪一种防银变色工艺，都必须达到以下要求：使银层具有一定的抗变色能力；易于焊接；具有较低的接触电阻；保持银的本色，即外观、颜色应保持不变或只稍有变色。

A　浸亮溶液配方和工艺条件

镀银层浸亮溶液的配方和工艺条件见表 87-17。

表 87-17　镀银层浸亮工艺条件

溶液成分及工作条件	配方 1			配方 2		
	成膜	去膜	中和	成膜	去膜	中和
铬酐[CrO_3]/g·L^{-1}	30～50			55～65		
氯化钠[NaCl]/g·L^{-1}	1～2.5			14～18		
三氧化二铬[Cr_2O_3]/g·L^{-1}	3～5					
硝酸[HNO_3]/%		5～10	5～10			
硫代硫酸钠[$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$]/g·L^{-1}					150～200	
氢氧化钠[NaOH]/g·L^{-1}						90～100 用盐酸中和
重铬酸钾[$K_2Cr_2O_7$]/g·L^{-1}		10～15				
pH 值	1.5～1.9					
温度/℃	室温	室温	室温	室温	室温	
时间/s	10～15	10～20	3～5	10～20	10～15	

B　化学钝化

化学钝化的目的是使银层表面生成一层薄的转化层。这种方法设备简单，成本低，操作方便，但抗变色能力较差。化学钝化溶液的配方和工艺条件见表 87-18。

表 87-18　镀银层化学钝化溶液的配方和工艺条件

溶液成分及工作条件	配方 1	配方 2	配方 3
重铬酸钾[$K_2Cr_2O_7$]/g·L^{-1}	10～15	40	7.35
硝酸[HNO_3]/mL·L^{-1}	10～15		13
冰乙酸[HAc]/mL·L^{-1}		0.2	
铬酐[CrO_3]/g·L^{-1}			2～5
pH 值			4.0～4.2
温度/℃	10～15		25
时间/s	20～30		3

C　电化学钝化

电化学钝化是将镀银零件经过浸亮（或未经浸亮）后，在阴极上进行电化学钝化，而形

成一层钝化膜。它的抗变色性能好,几乎不改变零件焊接性能和外观色泽。电化学钝化的溶液配方和工艺条件见表 87-19。

表 87-19 银层电化学钝化工艺条件

溶液成分及工作条件	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5	配方 6
铬酸钾[K_2CrO_4]/g·L^{-1}	8~10					
重铬酸钾[$K_2Cr_2O_7$]/g·L^{-1}		30~40	30	8~10		45~67
硝酸钾[KNO_3]/g·L^{-1}						10~15
碳酸钾[K_2CO_3]/g·L^{-1}	6~8		90	6~10		
氢氧化铝[$Al(OH)_3$]/g·L^{-1}		0.5~1				
氢氧化钾[KOH]/g·L^{-1}			60			
苯骈三氮唑[BTA]/g·L^{-1}					5	
pH 值	9~10	5~6		10~11	6	7~8
温度/℃	10~35	10~35			35	10~35
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.5~1	0.2~0.5	0.03	0.5~1	0.05	2~3.5
时间/min	2~5	2~5	3~6	2~5	60	1~10

D 镀贵金属

为防止银层变色,在镀银层上镀金、钯和铑及镀金镍合金等。因其成本高,所以一般只用于要求有高稳定性、高耐磨性的精密零件。

E 涂覆有机覆盖层

对于电气性能要求不高的零件,可在浸亮(光度镀银后不必浸亮)后涂一层很薄的有机涂层,而使镀银层的抗变色性能和耐蚀性能大大提高。对焊接性能无影响,但是会稍微增加镀银层的接触电阻。

87.2.1.7 除去银层变色锈蚀产物

镀银层变色锈蚀后可用硫代硫酸钠或硫脲处理。常用除去镀银层变色锈蚀产物的配方见表 87-20。

表 87-20 除去镀银层变色锈蚀产物的配方

序号	配 方	适用范围及特点
1	硫代硫酸钠饱和溶液	用于要求不损伤银器的情况
2	硫脲 90 g/L,H_2SO_4(96%)20 g/L	严重变色专用
3	硫脲 45 g/L,H_2SO_4(96%)10 g/L	溶液较稀,可避免损伤银器
4	硫脲 80 g/L,柠檬酸或酒石酸 100 g,硅藻土 200 g	粉状清洁剂,用海绵或碎布沾着擦拭
5	硫脲 8%,浓盐酸 5.1%,水溶性香料 0.3%,润滑剂 0.5%,水 86.1%	效果好,不伤银器

87.2.2 银合金电镀

87.2.2.1 镀银锑合金

银锑合金俗称“硬银”,是一种耐磨性镀银层。银锑合金镀层主要用于电接点,其机械

性能比纯银镀层好。例如:含 2% 锑的银锑合金镀层硬度比纯银高 1.5 倍,耐磨性比纯银高 10 ~ 12 倍,电导率大约为纯银的一半。银锑合金能得到全光亮镀层,抗硫化物性能也有相当的提高,而且沉积速度比较快,但高频性能低于纯银层。镀层中含锑量不能过高,否则镀层发脆,电性能恶化。

A　镀银锑合金的镀液配方和工艺条件

电镀银锑合金的工艺条件见表 87-21。

表 87-21　电镀银锑合金的工艺条件

溶液成分及工作条件	配方 1	配方 2
硝酸银[$AgNO_3$]/g·L^{-1}	38 ~ 46	46 ~ 54
氰化钾[KCN]/g·L^{-1}	70 ~ 80	65 ~ 71
碳酸钾[K_2CO_3]/g·L^{-1}	30 ~ 40	25 ~ 30
酒石酸锑钾[$KSb(C_4H_4O_6)_3$]/g·L^{-1}	1.2 ~ 1.5	1.7 ~ 2.5
酒石酸钾钠[$NaKC_4H_4O_7 \cdot 4H_2O$]/g·L^{-1}		40 ~ 60
氢氧化钾[KOH]/g·L^{-1}		3 ~ 5
硫代硫酸钠[$Na_2S_2O_3$]/g·L^{-1}		1
1,4 - 丁炔二醇[$C_4H_6O_2$]/g·L^{-1}	0.5 ~ 0.7	
M 促进剂[2 - 巯基苯骈噻唑]/g·L^{-1}	0.5 ~ 0.7	
温度/℃	15 ~ 25	18 ~ 20
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.8 ~ 1.2	0.3 ~ 0.5

注:配方 1 为光亮镀银锑合金;配方 2 镀出的银锑合金,需经电解钝化处理。

B　镀银锑合金溶液的配制

配制银锑合金溶液也同配制氰化物镀银液一样,先制成氰化银,洗净或溶于氰化钾溶液中,然后用水分别溶解酒石酸锑钾、碳酸钾、1,4 - 丁炔二醇,用无水乙醇溶解 M 促进剂,然后过滤入槽,电解试镀后投产。

C　镀银锑合金溶液各组分和工艺条件的影响

(1) 银含量可在较大的范围内变动,而不会显著影响镀层的硬度和光泽。含量过低,溶液允许使用的阴极电流密度下降,同时获得光亮镀层的电流密度范围也缩小。

(2) 游离氰化钾不应低于 25 g/L,否则阳极容易钝化,镀层粗糙。

(3) 溶液中含锑量应严格控制,当含锑量过高时,镀层硬度增加不大,而镀层发脆,导电性能明显降低。

(4) 光亮剂的量要正确控制。

(5) 碳酸钾具有稳定溶液和增加溶液导电性的作用。

(6) 镀层中的含锑量随阴极电流密度升高而增加,当电流密度小时,镀层无光泽或呈半光亮的外观。如电流密度过大时,则镀层粗糙。

(7) 温度高时镀层硬度将下降。

87.2.2.2　镀银镉合金

A　工艺特点

银镉合金的物理化学性能,随合金中镉质量分数的变化而有所不同。镉质量分数 5%

的银镉合金镀层，抗海水腐蚀能力比纯银高 4 倍；镉质量分数 15% 的银镉合金的抗硫性能比纯银高 2 倍。银镉合金镀层抗高温变色能力也比纯银高。当合金镀层中的镉低于 5% 时，其导电能力与镀银层并无明显差异。因此，在工业生产中，镉质量分数为 15% 的银镉镀层，主要用于代替在含硫化物环境中使用的镀银层，而镉质量分数 3% ~5% 的银镉镀层，则用于海水及类似溶液中的仪器的防护。

B 镀银镉合金的镀液配方和工艺条件

镀银镉合金的镀液配方和工艺条件见表 87-22。

表 87-22 电镀银镉合金的镀液配方和工艺条件

溶液成分及工作条件	配方 1	配方 2
氰化银[AgCN]/g·L^{-1}	32	
氰化银钠[$NaAg(CN)_2$]/g·L^{-1}		10 ~25
氰化镉[$Cd(CN)_2$]/g·L^{-1}	20	
氰化镉钠[$Na_2Cd(CN)_4$]/g·L^{-1}		80 ~90
游离氰化钠[NaCN]/g·L^{-1}	20 ~25	17 ~18
氢氧化钠[NaOH]/g·L^{-1}	7 ~15	
温度/℃	18 ~25	20 ~30
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.3 ~0.7	0.3 ~0.5
阳 极	不锈钢，银 + 镉板	不锈钢，银 + 镉板

C 溶液各组分和工艺条件的影响

氰化钠含量对溶液性能有一定影响。当氰化钠含量高时，阴极电流效率降低；当氰化钠含量过低时，镀层粗糙，均镀能力差。为保证镀层与基体的牢固结合，零件入镀槽前，应预先在 5% 氰化钠溶液中，以阴极处理: 阳极处理 =9:1 时间比进行阴、阳极联合处理——电解处理。当溶液中氢氧化钠含量高时，阴极电流效率下降；当含量低时，溶液不稳定，均镀能力不好，而且镀层粗糙，抗腐蚀性能较差。提高阴极电流密度，镀层中的含镉量增加，但阴极电流密度过大时，镀层呈粗糙的灰白色，甚至出现海绵状镀层。温度过高，溶液的稳定性下降。

87.2.2.3 镀银钯合金

A 工艺特点

银钯合金镀层比纯银镀层硬 1.5 倍，耐磨性比纯银高 5 ~10 倍，而且在使用过程中镀层稳定，因而是很好的电接点镀层。在氰化物镀银溶液中，把氰化银改为氰化银 + 氰化钯，两者摩尔比为 1:6，能得到 8% ~10% Pd 的银钯合金。用氯化物溶液镀银钯合金效果较好。

B 镀银钯合金的工艺条件

镀银钯合金的工艺条件见表 87-23。

表 87-23 电镀钯合金工艺条件

溶液成分及工作条件	配 方
银[以 AgCl 形式加入]/g·L^{-1}	3.8
钯[以 $PdCl_2$ 形式加入]/g·L^{-1}	0.98
盐酸[HCl]/g·L^{-1}	9.7

续表 87-23

溶液成分及工作条件	配　方
氯化锂[LiCl]/g·L^{-1}	350~800
温度/℃	70
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.15
阳极	石　墨

C　工艺条件的影响

镀液中必须有盐酸，否则镀层是黑色粉状物。盐酸为4%~15%时，镀层为致密、平滑的银蓝色镀层。盐酸大于20 g/L，镀层内应力很大，会自动暴裂。采用70~75℃的温度是为了提高AgCl的溶解度，使金属含量升高。

镀层中钯质量分数与氯化锂质量分数有一定的关系，见表87-24。

表87-24　银钯合金镀层中钯质量分数和氯化锂质量分数的关系

氯化锂质量浓度/g·L^{-1}	镀层中钯质量分数/%	电流效率/%
350	48.1	
400	41.9	89.1
500	37.3	93.3
600	29.1	92.0
700	22.7	94.0
800	17.5	94.1

镀层中钯质量分数还与电流密度有关，电流密度升高，钯质量分数上升。要进一步提高镀层中钯的质量分数，可提高镀液中Pd与Ag的质量比值，使$m(Pd):m(Ag)=3:1$，这样镀层中钯质量分数可达75%。

由于溶液腐蚀性很强，最好先镀10 μm银，然后带电下槽电镀。

87.2.2.4　镀银铂合金

与银钯合金相似，也是用氯化物电镀银铂合金。电镀银铂合金的工艺条件见表87-25。

表87-25　电镀银铂合金工艺条件

溶液成分和工艺条件	配　方
银[以AgCl的形式加入]/g·L^{-1}	14
铂[以H_2PtCl_4形式加入]/g·L^{-1}	3~16
氯化锂[LiCl]/g·L^{-1}	500
盐酸[HCl,28%]/mL·L^{-1}	400
温度/℃	75
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.2

87.2.2.5　镀银铂钯合金

镀银铂钯合金工艺条件见表87-26。

表 87-26 电镀银铂钯合金工艺条件

溶液成分和工艺条件	配 方
钯[$PdCl_2$]/g·L^{-1}	2
铂[H_2PtCl_4]/g·L^{-1}	5
银[AgCl]/g·L^{-1}	14
氯化锂[LiCl]/g·L^{-1}	5000
温度/℃	37
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.2
镀层成分/%	Ag 20.4、Pt 25、Pd 53.4

87.2.2.6 镀银镍合金

银镍合金镀层是一种硬银合金镀层。其工艺条件见表 87-27。

表 87-27 电镀银镍合金工艺条件

溶液成分和工艺条件	配 方
氰化银[AgCN]/g·L^{-1}	6.7
氰化镍[$Ni(CN)_2$]/g·L^{-1}	1.1
氰化钠[NaCN]/g·L^{-1}	11.8
温度/℃	20
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.2~0.8
镀层成分[$m(Ag):m(Ni)$]	7.2:4.6

87.2.2.7 镀银钴合金

银钴合金与银镍合金类似,硬度比纯银高。其工艺条件见表 87-28。

表 87-28 电镀银钴合金工艺条件

溶液成分和工艺条件	配 方
氰化银钾[$KAg(CN)_2$]/g·L^{-1}	30
氰化钴钾[$K_3Co(CN)_6$]/g·L^{-1}	1
游离氰化钾[KCN]/g·L^{-1}	20
碳酸钾[K_2CO_3]/g·L^{-1}	30
温度/℃	15~25
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.8~1

87.2.2.8 镀银铜合金

用不同的溶液和工艺条件,能得到含铜量不等的银铜合金镀层。其色泽也随铜含量的增加而由银白色经玫瑰红色到红色。银铜合金抗硫性能好,适用于电接点镀层。其工艺条件见表 87-29。

87.2.2.9 镀银铅合金

银铅合金主要用作抗磨镀层。电镀银铅合金的工艺条件见表 87-30。

表 87-29 电镀银铜合金的工艺条件

溶液成分和工艺条件	配方 1	配方 2	配方 3
硝酸银[$AgNO_3$]/g·L^{-1}	15		12
硝酸铜[$Cu(NO_3)_2$]/g·L^{-1}	30		
银 + 铜/g·L^{-1}		20	
碘化亚铜[CuI]/g·L^{-1}			10
硫脲/g·L^{-1}			0.5
焦磷酸钾/g·L^{-1}	82	100	500
碘化钾/g·L^{-1}			100
温度/℃	45	20	25
阴极电流密度/A·dm^{-2}	1.5	0.5	0.3

表 87-30 电镀银铅合金的工艺条件

溶液成分和工艺条件	配 方
氰化银[AgCN]/g·L^{-1}	30
氰化钾[KCN]/g·L^{-1}	22
酒石酸钾/g·L^{-1}	40
氢氧化钾/g·L^{-1}	0.5
碱式乙酸铅/g·L^{-1}	4
温度/℃	20~30
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.4
搅 拌	阴极移动
阳 极	Ag 96%、Pb 4%

87.2.2.10 镀银锌合金

银锌合金镀层结合力好,镀层光亮。其工艺条件见表 87-31。

表 87-31 电镀银锌合金工艺条件

溶液成分和工艺条件	配 方
氰化锌[$Zn(CN)_2$]/g·L^{-1}	100
氰化银/g·L^{-1}	14
氰化钠/g·L^{-1}	100
氢氧化钠/g·L^{-1}	100
温度/℃	20~30
阴极电流密度/A·dm^{-2}	3.3

87.2.2.11 镀银锡合金

镀银锡合金工艺条件见表 87-32。

表 87-32 电镀银锡合金工艺条件

溶液成分和工艺条件	配 方
氰化银/g·L^{-1}	5
锡酸钾[$K_7SnO_3 \cdot 3H_2O$]/g·L^{-1}	80
氢氧化钠/g·L^{-1}	50
氰化钠/g·L^{-1}	80
镀层成分/%	Ag 90、Sn 10

87.3 镀铂族金属

87.3.1 镀铂

铂镀层不但耐蚀性好,而且硬度高,电阻小,可以焊接。但由于铂镀层内应力大,镀层厚度达 20 μm 时就容易开裂脱落,镀铂电流效率低,价格昂贵,所以应用范围没有金镀层和银镀层广,一般只用于电器工业、化学工业以及制造钛基阳极等方面。

87.3.1.1 镀铂的工艺条件

镀铂常用的是亚硝酸盐镀铂,其工艺条件见表 87-33。其他镀铂工艺条件见表 87-34。

表 87-33 亚硝酸盐镀铂工艺条件

溶液成分和工艺条件	配 方
亚硝酸二氨铂[$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$]/g·L^{-1}	18 ~ 30
硝酸铵[NH_4NO_3]/g·L^{-1}	100
亚硝酸钠[$NaNO_2$]/g·L^{-1}	10
氨水[NH_4OH(25%)]	调至 pH > 9
温度/℃	90 ~ 100
阴极电流密度/A·dm^{-2}	1 ~ 3
阳极材料	铂板
阴极电流效率/%	10 ~ 15

表 87-34 其他镀铂工艺条件

溶液成分和工艺条件	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
铂[$H_2Pt(NO_2)_2SO_4$]/g·L^{-1}	5			
铂[K_2PtCl_4]/g·L^{-1}		12		
铂[$(NH_4)_2PtCl_6$]/g·L^{-1}				24
铂[H_2PtCl_4]/g·L^{-1}			20	
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$/g·L^{-1}				120
H_2SO_4(浓)	调至 pH = 2			
KOH/g·L^{-1}		15		
HCl/mL·L^{-1}			250	
pH 值				4.8
温度/℃	40	75	65	60
阴极电流密度/A·dm^{-2}	0.5	0.75	2.5	0.4 ~ 0.5

87.3.1.2 镀液的配制

(1) 氯铂酸的配制。将铂屑溶于王水,用水浴蒸干,再用浓盐酸润湿沉淀,蒸干,重复进行3次,最后溶于10%的盐酸中,即生成氯铂酸(H_2PtCl_4)。

(2) 亚硝酸二氨铂的制备。将氯铂酸195 g配成10%的溶液,在高温下搅拌,加入配成10%的氯化钾溶液170 g,此时析出氯铂酸钾,放置4 h后抽滤,用去离子水洗涤3~4次后抽干(洗液及母液可保留回收)。将上述沉淀移置烧杯中,用约100 mL水拌成糊状,在砂浴上加热,同时加入100 g亚硝酸钠(先溶于150 mL水中),溶液温度达90℃时,有气泡产生,析出二氧化氮气体,将温度控制在105℃左右,直至反应完全,溶液呈黄绿色。将上述溶液冷却后注入瓶中,一次加入3.5 g 25%的氨水,并将瓶口塞紧,摇匀,很快即有沉淀析出,放置过夜后抽滤干,用冷水洗涤沉淀数次,然后在约2 L的沸水中重新结晶,结晶母液可重复使用,将结晶抽干后,立即装瓶。

(3) 镀液配制。称取所需量的亚硝酸二氨铂,加热溶于5%的氨水中,另将所需量的硝酸铵、亚硝酸钠混合溶解在去离子水中,过滤后加入亚硝酸二氨铂的稀氨水溶液中,补充去离子水至工作体积。加热煮沸2 h后,通电处理。试镀件镀层光亮,不脱皮后方可正式电镀。

87.3.1.3 镀液各成分和工艺条件的影响

(1) 亚硝酸二氨铂为溶液中的主盐。质量浓度若小于6 g/L,镀层就会发灰,甚至发黑。

(2) 硝酸铵为导电盐,配制时一次加入,平时不需补充。它的加入可以增加溶液的导电性,提高溶液的均镀能力。

(3) 亚硝酸钠为同离子效应盐,配制时一次加入,平时不需补充。它可以防止主盐分解,稳定镀液。

(4) pH值用氨水调节。电镀时pH值必须保持在9以上,否则镀层发灰或发黑。所以,在电镀过程中,必须经常补充氨水。

(5) 温度必须控制在90℃以上。若温度低,不但沉积速度慢,甚至造成镀层发黑。

(6) 电流密度最好控制在1~3 A/dm^2。若电流密度小于1 A/dm^2,不但沉积速度慢,并且镀层发灰、不亮;若电流密度大于3 A/dm^2,则镀层粗糙,内应力大,严重时甚至镀层脱皮。可采用周期换向法改善电流效率,这样还可以使铂镀层光亮致密。

(7) 金属杂质的影响。镀铂溶液对铜杂质特别敏感,极易受铜离子污染,因此铜件不宜直接镀铂,可采用先镀镍后再进入镀铂溶液中镀铂。

87.3.1.4 不合格镀层的退除和废液回收

(1) 不合格镀层的退除方法。对于基体金属为镍、银、钢的零件,可用1份盐酸和3份硫酸(按体积比),在室温下化学溶解基体金属,回收铂。对于以基体金属为钼的零件,可在下述溶液中溶解基体金属,回收铂;溶液的配比是:$V(HNO_3):V(H_2SO_4):V(H_2O)=5:3:2$,温度90℃。

(2) 废液中回收铂。用盐酸将废液酸化,并通过硫化氢气体,将沉淀下的硫化铂过滤出来,干燥,在空气中燃烧还原成金属铂。

87.3.2 镀钯

钯化学性质稳定,不受高温、高湿或硫化氢含量较多的空气作用,不溶于冷硫酸和盐酸,

只溶于硝酸、王水和熔融的碱中。钯镀层的硬度较高，十分耐磨。并且，钯镀层的接触电阻小，可焊接，还可以直接镀在铜或银的抛光面上。由于钯镀层所具有的上述特性，因此很适于在恶劣环境中使用；还可用于要求镀层具有耐磨、不变色、可焊和接触电阻低的电子工业产品上；1 ~ 2 μm 的钯镀层即可有效地防止银的变色；钯镀层还经常作为铑镀层的底层，以达到保护及装饰的目的。钯镀层的厚度一般在 1 ~ 5 μm 的范围内。由于镀钯的同时有较多的氢渗入阴极，因此薄壁零件镀钯要注意防止零件发生氢脆现象而降低机械性能。

87.3.2.1 镀钯的工艺条件

镀钯溶液的种类较多，但常用的主要是二氯化四氨合钯溶液。该溶液可以在室温和较大的电流密度下进行电镀，沉积速度快，可以镀取镀层。镀钯的工艺条件见表 87-35。

表 87-35 电镀钯工艺条件

溶液成分及工艺条件	配 方
二氯四氨合钯[$Pd(NH_3)_4Cl_2$]/g · L^{-1}	20 ~ 40
氯化铵[NH_4Cl]/g · L^{-1}	10 ~ 20
氨水(25%)	40 ~ 60
游离氨水/g · L^{-1}	4 ~ 6
pH 值	9
温度/℃	15 ~ 30
阴极电流密度/A · dm^{-2}	0.25 ~ 0.5
槽电压/V	4 ~ 6
阳极	钯板或铂板
阴极面积: 阳极面积	1:2
阴极电流效率/%	90

87.3.2.2 镀钯溶液的配制

(1) 精确称取所需量的金属钯，在加热条件下溶解于王水，然后将溶液浓缩到薄糊状的稠度，缓缓加入浓盐酸(按 20 g 钯加入 100 mL 密度为 1.19 g/cm^3 的浓盐酸)，并使溶液蒸发至近干。该工序重复两次，使金属钯溶解完全，生成氯化钯。

(2) 将上述蒸干的物质溶于 10% 的盐酸中，加热至 60 ~ 70℃，使其完全溶解成四氯合钯酸。其化学反应式为：

$$PdCl_2 + 2HCl \longrightarrow H_2PdCl_4$$

(3) 将溶液加热至 80 ~ 90℃，在不断搅拌下，缓缓加入过量的氨水(以 20 g 钯加 25% 的氨水 26 mL)，起初生成玫瑰色的二氯二氨合钯盐沉淀，逐渐在过量的氨水中溶解为亮绿色的二氯四氨合钯溶液。其化学反应式为：

$$H_2PdCl_4 + 4NH_4OH \longrightarrow Pd(NH_3)_2Cl_2 + 2NH_4Cl + 4H_2O$$

$$Pd(NH_3)_2Cl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow Pd(NH_3)_4Cl_2 + 2H_2O$$

(4) 将溶液过滤，除去氢氧化铁等杂质，再加入 10% 的盐酸，直至形成黄色或呈红色沉淀，至钯盐完全沉淀为止。其化学反应式为：

$$Pd(NH_3)_4Cl_2 + 2HCl \longrightarrow Pd(NH_3)_2Cl_2 \downarrow + 2NH_4Cl$$

(5) 用漏斗过滤沉淀,并用去离子水清洗沉淀,至滤液不呈酸性为止。将洗液与溶液收集在一起,加热蒸发,回收钯盐。

(6) 将清洗后的沉淀溶解于按配方计算所需量的氨水中,注入镀槽内,并加入已溶解好的计算所需量的氯化铵溶液中,最后补充去离子水至工作体积,调整 pH 至 9,即可试镀。

87.3.2.3 镀液成分和工艺条件的影响

(1) 钯(Pd^{2+})质量浓度对允许的阴极电流密度影响较大。一般应控制在 15 ~ 18 g/L,这时允许的阴极电流密度为 0.3 ~ 0.4 A/dm^2,镀层外观光亮。二价钯在 20 g/L 时,允许阴极电流密度可达 0.2 A/dm^2;质量浓度小于 10 g/L 时,镀层色泽不均匀,甚至产生发黑现象。当二价钯(Pd^{2+})质量浓度过低时,可以加入二氯二氨合钯盐。其不能完全溶解时,可加入氨水使之溶解。当二价钯质量浓度过高时,可用稀释的方法调整。

(2) 氯化铵在镀液中起两个作用,一是起导电盐作用,二是与氨水一起形成缓冲液,起控制 pH 值作用。氯化铵质量浓度在 20 ~ 25 g/L 时,镀层外观良好。当其他条件控制在工艺范围内,氯化铵质量浓度较低时,镀层外表面发花或发蓝,产生白云状不均匀现象。氯化铵质量浓度过高时,则镀层表面易生成一层红膜或产生暗黑色条纹。

(3) 镀液中游离铵的质量浓度应控制在 5.5 ~ 6 g/L 以内。质量浓度高时,溶液的颜色为青绿色,镀层上呈现黑色的斑点或纹。质量浓度低时,在阴极上产生黄色沉淀,致使镀层粗糙,颜色发花。

(4) 溶液 pH 值控制在 8.9 ~ 9.3,此时镀层外观光亮。pH 值过高,由于氨气太多,易在镀层表面上产生气流。pH 值若小于 8,钯盐易沉淀析出,阳极易钝化。

(5) 当其他工艺参数一定时,镀液温度在 15 ~ 30℃ 范围内均能获得良好的镀层,即在室温下,也可进行电镀。

(6) 电流密度一般控制在 0.3 ~ 0.4 A/dm^2 为宜。电流密度过高,零件尖端处发黑或发暗。电流密度过低,镀层外表易发花,甚至发黄。当镀厚镀层时,需用鹿皮或橡皮轻微抛光。

(7) 金属杂质。镀钯溶液对铜杂质敏感,当铜离子质量浓度大于 1 g/L 时,溶液成铜绿色,镀层变脆且宜脱皮。这时,需用密度为 1.1 g/cm^3 的浓盐酸将二氯四氨合钯还原成二氯二氨合钯盐沉淀,进行过滤及清洗后,再配制成镀钯溶液。所以,镀钯用的导电棒及挂具,均不能直接采用铜件。因镀液中含有氨,易与铜作用,生成铜离子并带入镀液中而污染镀液,应采用铜材镀镍或其他材料作导电棒和挂具。

87.3.2.4 不合格钯镀层的退除

铜、黄铜或银基体零件上的不合格钯镀层,可用下列溶液电解退除。

溶液组成:NaCl 52.5 g/L、$NaNO_2$ 22.5 g/L,pH(可用 HCl 调整)4 ~ 5。工艺条件:温度 70℃,阳极电流密度 8 ~ 9 A/dm^2,不锈钢板作阴极。

用上述溶液退除钯镀层,一般不腐蚀基体金属,但对高光亮度的底层略有损害。

87.3.3 镀铑

铑镀层呈银白色,有光泽,反光性能很好,对可见光的反射在 80% 以上。铑镀层的抗蚀性能非常好,在大气中不受硫化物及二氧化碳等腐蚀气体作用,长期置于大气或恶劣环境中

表面永不变色，在环境温度达 400℃ 以上才开始氧化。铑镀层的硬度极高，比镀钯层高两倍，为银层的 8 ~ 10 倍，介于镍镀层和铬镀层之间，一般可达 600 ~ 1000 HV，因此其耐磨性能很好。铑镀层接触电阻小，导电性能良好，约为钯镀层的 2 倍以上。由于铑镀层具有上述优越性能，所以常作为抗腐蚀、耐磨、导电或装饰镀层，用于电气电子插拔零件、印刷电路板、光学仪器零件以及首饰、防银变色等方面，是铂系金属中应用最多的一种。镀铑前，一般先镀银、钯或镍作底层，再镀铑。

87.3.3.1 镀铑工艺条件

（1）常用的镀铑工艺类型：主要有硫酸型、磷酸型、氨基磺酸型等几种。

硫酸型镀铑工艺简单，溶液容易维护，电流效率高达 40% ~60%，因此沉积速度快，适用于工业用厚镀层；其缺点是镀层内应力大，易产生裂纹。一般在银层上镀铑，厚度可达 0.5 ~ 2.5 μm。采用适当的工艺条件，镀铑层的厚度也可达 10 μm 以上。

磷酸型镀铑层色泽洁白明亮，富有光泽，耐热性较好，适用于装饰性的首饰及镀层比较薄的光学仪器。例如：反射镜等零件的电镀，镀层厚度一般在 0.025 ~ 0.05 μm。

（2）铑镀层的一般厚度根据用途而定，见表 87-36。

表 87-36 铑镀层的一般厚度 （μm）

用 途	厚 度	用 途	厚 度
装 饰	0.025 ~ 0.127	低负载接触点	0.75 ~ 2.5
防变色	0.127 ~ 0.25	高负载接触点	2.5
防腐蚀	≥0.25	强烈磨损的触点	0.50
防严重腐蚀	≥0.5		

（3）镀铑工艺条件见表 87-37。

表 87-37 电镀铑工艺条件

溶液成分和工作条件	硫酸型				磷酸型	氨基磺酸型
	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5	配方 6
铑[硫酸盐或磷酸盐]/g · L^{-1}	1.5 ~ 2.5	4 ~ 10	5 ~ 20	2 ~ 2.5	1 ~ 4	2
H_2SO_4/mL · L^{-1}	12 ~ 15	25 ~ 80	20 ~ 100	13 ~ 16		
H_3PO_4(86%)/mL · L^{-1}					40 ~ 80	
氨基磺酸/g · L^{-1}						20
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$/g · L^{-1}				0.6		0.3
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$/g · L^{-1}				10 ~ 15		
$Pb(NO_3)_2$/g · L^{-1}				5		
H_2SeO_4/g · L^{-1}			0.5 ~ 1			
温度/℃	40 ~ 50	50 ~ 70	20 ~ 70	25 ~ 75	40 ~ 50	40 ~ 45
阴极电流密度/A · dm^{-2}	1 ~ 3	0.5 ~ 2	0.5 ~ 2	0.4 ~ 0.6	0.5 ~ 2	0.8 ~ 1
阳极材料	铂板(丝)或纯石墨(经热处理或用玻璃布包好)					

87.3.3.2 镀液的配制

镀铑溶液所用的铑盐制作比较复杂，一般都采用高温反应。主要有合金法、氯化法和硫酸氢钾熔融法；其中，后两种方法应用较多；尤其是硫酸氢钾熔融法的铑盐转化产率高，一般可达到70%以上，高的甚至达99%。此外，也可用电解法制得，但此方法效率低，需要时间长。目前，配制镀铑溶液，普遍采用贵金属精制厂家配制成的高浓度母液或市售的高浓度铑盐液，加入所需添加剂等，配制成所需要的镀铑液。

A 铑盐的制备

将所需量的铑粉与5~10倍量的硫酸氢钾，放在洁净的高型瓷坩埚中，混合均匀，然后在表面上再盖上一层硫氢酸钾，注意坩埚内的硫酸氢钾、铑粉的混合物不能装得过满，以不超过2/3深度为宜，加盖，盖应留有较大的缝隙。

将马弗炉（最好用立式马弗炉，以便加热到高温后搅拌）预热到250℃，将盛有上述混合物的坩埚置于较大的蒸发器内，一起放入炉中，升温到450℃时恒温1 h，再逐渐升温至600℃恒温3 h。然后，停止加热，待炉温冷却至接近室温，取出。在450℃升温至600℃及600℃恒温期间，适时地搅拌坩埚内熔融物，以使铑粉与硫酸氢钾充分作用；这对提高铑粉的转化率非常重要。

将烧结物转移到烧杯内，加适量去离子水，加热至60~70℃，充分搅拌，然后过滤。将沉淀渣用去离子水洗2~3次，连同滤纸，放坩埚中灰化，保存于下次烧融铑粉时再用。

将滤液加热至50~60℃，在搅拌下缓缓加入10%的氢氧化钠，控制pH值为6.5~7.2，使硫酸铑完全生成谷黄色的氢氧化铑沉淀，至不再产生沉淀为止。注意氢氧化钠加入不宜过量，否则会使氢氧化铑重新溶解于其中。

沉淀物过滤并用温水洗涤4~5次后，将沉淀物连同滤纸一起放入烧杯内，加水润湿，再根据镀液类型滴加硫酸或磷酸，至沉淀物全部溶解。氨基磺酸型镀液也先用硫酸溶液沉淀，然后再加入已溶解好的氨基磺酸，即得到含量高的铑盐溶液，称作母液。将其直接或适当稀释后装瓶密封保存备用。

B 镀铑溶液的配制

在配制槽中，加入所需体积2/3的水，再根据镀液类型加入所需量的硫酸、磷酸或氨基磺酸，搅匀；加入计算量的铑盐母液，搅拌均匀。根据需要，将其他所需材料各自溶解后，逐一加入上述溶液，补充去离子水至工作体积，即可试镀。

87.3.3.3 溶液成分和工艺条件的影响

（1）铑。镀铑溶液中，铑的质量浓度范围很广，在1~4 g/L之间均能获得优质的镀铑层。在一定温度及电流密度下，随着铑质量浓度的增加，电流效率也随之上升。铑质量浓度过低时，镀层色暗不亮。铑质量浓度过高时，镀层粗糙，由于内应力大，边角易产生裂纹。

（2）硫酸。加入硫酸能增加镀液的导电能力，并使镀液具有一定的酸度，起稳定镀液的作用。硫酸质量浓度范围很广，在15~100 g/L之间对镀层外观无大影响。在同一电流密度下，硫酸质量浓度不同时，对电流效率影响不大。一般随镀液中硫酸质量浓度的增加，电流效率降低。所以，应控制硫酸质量浓度，尽可能低，不宜太高。

（3）硫酸镁。加入硫酸镁能降低镀层内应力，防止裂纹，提高镀层的抗蚀性能。其最大用量不宜超过30 g/L，一般以10~15 g/L为好。质量浓度过高，易影响镀层外观。

（4）硫酸铜和硝酸铅。这两种盐必须兼用，它们可使镀层结晶细致，平滑光亮。实践表

明,硝酸铅 5 mg/L、硫酸铜 0.6 g/L 配用最优。硫酸铜最大用量不超过 0.8 g/L,否则镀层易发脆,产生裂纹。

(5) 硒酸。其作用和镁盐一样,能降低镀层内应力,减少裂纹的产生。

(6) 温度。其允许范围比较宽,在 20 ~ 70℃之间都可以获得良好的铑镀层。一般来说,在其他参数一定时,适当提高溶液温度,可以降低镀层内应力,并可提高电流效率。一般采用 30 ~ 45℃之间电镀。这时,即可采用较大的电流密度,提高生产效率,又可防止溶液过多地被蒸发,逸出大量夹带硫酸的雾气,恶化操作条件。温度也不宜过低,当温度低于 12℃时,镀层不亮,电流效率大大下降。

(7) 电流密度。对镀层质量影响较大。电流密度过高,电流效率下降,阴极逸出的气泡增多,零件边缘处镀层易脆裂。因此,严格控制电流密度在工艺条件内,才能获得外观良好、内应力小的优质镀层。

87.3.4 镀铱

铱的化学性质稳定,不溶于酸,仅微溶于王水、氯水和熔融的碱。

镀铱的主要问题是电流效率低,厚镀层有裂纹。许多基体金属镀铱时,要用金作中间层。镀铱的工艺条件见表 87-38。

表 87-38 电镀铱工艺条件

溶液成分和工艺条件	配方 1	配方 2
铱[将水解的二氧化铱溶于氢溴酸中]/g · L^{-1}	5	
游离氢溴酸[HBr]/g · L^{-1}	0.1	
氯化铱铵[NH_4IrCl_4]/g · L^{-1}		6 ~ 8
硫酸[H_2SO_4]/g · L^{-1}		0.6 ~ 0.8
温度/℃	75	18 ~ 25
阴极电流密度/A · dm^{-2}	0.15	0.1
阴极电流效率/%	25 ~ 30	75

87.3.5 镀锇

锇是密度最大的金属,硬度高,化学稳定性好,不溶于酸和王水。它可用作接点镀层。镀锇工艺条件见表 87-39。

表 87-39 电镀锇工艺条件

溶液成分和工艺条件	配 方
锇[以 OsO_4形式加入]/g · L^{-1}	1 ~ 2
氨基磺酸/g · L^{-1}	足以使 OsO_4完全熔解
氢氧化钾/g · L^{-1}	调至 pH 值为 13.5 ~ 14
温度/℃	75 ~ 80
阴极电流密度/A · dm^{-2}	1 ~ 2

87.3.6 镀钌

钌化学性质稳定,不溶于酸和王水,无氧时不溶于王水;与熔融的碱起作用;用于制电接

触合金、耐磨硬质合金等。钌和铑性质相似，但比铑便宜。钌镀层可作防止高温电腐蚀，在核反应器中用来测定温度，在某些情况下可以代替铂镀层。

镀钌工艺条件见表 87-40。

表 87-40　电镀钌工艺条件

溶液成分和工艺条件	配方 1	配方 2	配方 3
钌/%	12	10	3.5 ~ 4.5
氨基磺酸铵/%	10		
盐酸(37%)	调节 pH 值至 1	调节 pH 值至 1.3	
甲酸铵/%		10	
氨基磺酸/%			10 ~ 20
温度/℃	70	70	50 ~ 65
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	1	0.8	0.5 ~ 1.5
阳　极	铂或铂镀的钛	同配方 1	铂

注：配方 1 中的钌以 $(NH_4)_3[Ru_2NCl_8(H_2O)_2]$ 形式加入；配方 2 中的钌以 $K_3[Ru_2NCl_8(H_2O)_2]$ 形式加入；配方 3 中的钌以 $Ru(NO)Cl_3 \cdot 5H_2O$ 形式加入。

88

贵金属在电子和陶瓷工业中的应用

贵金属在电子工业中的主要用途是制作各类电镀材料、电阻材料和电子浆料。

含贵金属的电阻材料品种极其繁多，应用范围几乎包括了目前所有电子工业领域。贵金属在电阻材料中的存在形态包括含单一贵金属和多种贵金属的各类合金丝，纯贵金属或贵金属与贱金属形成的合金触点，贵金属单质或有关化合物与其他材料组成的各类电子浆料等。如果没有贵金属各类材料的支撑和参与，电子和信息产业的诞生和发展是不可能的。

贵金属在陶瓷（包括玻璃）行业的应用也非常广泛。这些应用主要是为电子、化工和医药等行业提供高质量和高性能含贵金属的各类陶瓷或玻璃材料。例如：贵金属在化工和医药行业的最大用途是作为催化剂使用，但是如果不把贵金属负载到有关多孔性物质上去，贵金属与有关反应物料之间的接触面非常有限，其催化性能很难得到有效发挥。而陶瓷具有良好的耐腐蚀能力、耐高温能力和一定的机械强度，将其制成多孔性材料并吸附一定量贵金属后的状态正是化工和医药行业作为催化剂所必需的形态，因此陶瓷类贵金属催化剂已经成为在化工和医药行业所用贵金属催化剂的主要种类之一。另外，许多含贵金属的电子器件的基底材料为陶瓷，贵金属在电子行业的应用中，很大一部分实际上是制备各类特种陶瓷（热敏陶瓷、压电陶瓷、光敏陶瓷、气敏陶瓷等）。

88.1 贵金属合金电阻材料

88.1.1 绕线电阻材料

早期的电阻材料为“德银”合金，其中实际上并不含银，它是 Cu－Ni－Zn 合金。因其性能不佳，早已被淘汰。从 1888 年开始，含贵金属的 Pt－Zr、Pt－Ag 等电阻合金材料开始在欧美出现并得到广泛应用。到 20 世纪 30 年代，相继诞生了 Au－Co、Au－Cr、Ag－Mn 和 Ag－Mn－Sn等贵金属合金材料，使精密电阻合金体系日渐完善。20 世纪中叶，计算机和航天技术的发展，要求精密电阻合金具有更优异的性能，从而使贵金属精密电阻合金呈现出两大发展趋势：一是向高电阻率、低电阻温度系数方向发展，相应的贵金属精密电阻合金的典型代表是 Pd 基和 Au－Pd 基高电阻合金；二是由于有机气氛对铂族金属电阻合金有腐蚀和毒害作用，同时铂族金属的资源日益枯竭，人们不得不去寻求综合性能更佳、资源更丰富的合金；典型代表是 Au 基精密电阻合金。目前，用于精密电阻合金的贵金属合金系列主要有：Ag 基、Au 基、Pt 基和 Pd 基合金。贵金属相互之间和贵金属与贱金属之间形成的多元合金是精密电阻合金的发展方向，其突出的优点是可能得到性能更佳、用贵金属更少的精密电阻合金。

88.1.1.1　贵金属绕线电阻材料的种类和要求

应变合金的应用已有100多年的历史。1965年,英国科学家系统地研究了Cu、Ag、Au、Pt、Pd等46种金属及其合金系在650℃以上的静态应变和Pt－W系电阻合金的高温应变。此后,美国、日本、苏联等对Pt－W贵金属合金进行了大量研究。

绕线电阻材料按组成金属的贵贱可分为两大类型:贱金属绕线电阻材料和贵金属绕线电阻材料。其制备方法通常是将元素周期表中第ⅡB、ⅥB、ⅦB、Ⅷ族的金属按一定比例制成合金,再经拉伸而得到电阻合金丝。这些电阻合金丝具有电阻温度系数小、使用温度范围较宽、耐热性和稳定性好、电阻率高、噪声小和耐磨的优点,是制造固定绕线电阻器和线绕电位器的重要材料。根据绕线电阻器和线绕电位器用途及使用环境的不同,对绕线电阻合金线的要求亦有所不同。表88-1列出了选择电阻合金线的主要依据。

表88-1　电阻器和电位器对电阻合金线的要求

元件种类	基本要求
绕线电阻器及举例	电阻率适当;电阻温度系数小(一次和二次温度系数分别为α,β);使用温度范围宽 阻值经久稳定,年变化率小,对铜的热电势小;力学性能好(一定的抗拉强度和伸长率);耐腐蚀、抗氧化、焊接性能好;漆包线的漆膜性能好 体积轻小,质量轻的场合要求 高电阻率、耐温;标准电阻要求电阻温度系数小;阻值稳定性好;大功率电阻器要求耐热及热稳定性好,直流电源中电阻器要求对铜的热电势小
线绕电位器及举例	具有固定电阻器所要求的性能;此外,要求耐磨性良好,摩擦系数小,阻值均匀;表面光洁,线径均匀,椭圆度小;接触电阻小而稳定;化学稳定性好,不受氧化、硫化、盐雾等气氛的腐蚀

贱金属合金线种类较多,锰铜合金线一般用于室温范围中低电阻率的精密绕线电阻;康铜合金线适于大功率、中低阻值绕线电阻器和电位器;镍铬合金线主要用作中、高阻值的普通绕线电阻器和电位器。镍铬基多元精密电阻合金线比上述三类合金丝性能有较大提高,其主要优点是:电阻率高、电阻温度系数小,对铜的热电势小、耐热、耐磨、耐腐蚀、抗氧化、机械强度高、加工性能好和使用温度范围宽。其适于制作精密绕线电阻器和电位器以及特殊用途的大功率、高阻值、小型化精密电阻元件,但其不足之处在于焊接性能比锰铜线差。

常用的贵金属合金线包括铂基合金线、钯基合金线、金基合金线和银基合金线。其优点主要是有良好的化学稳定性、热稳定性和电性能,缺点是价格比贱金属合金线高。贵金属合金线在精密线绕电位器中具有举足轻重的地位。表88-2列出了典型贵金属电阻合金丝的品种、名称及主要性能指标。

表88-2　贵金属电阻合金线的性能指标

名　称	主要成分	电阻率/Ω·m	电阻温度系数/℃$^{-1}$	对铜热电势/μV·℃$^{-1}$	抗拉强度/MPa
金镍铬5－1	AuNiCr5－1	$(0.24\sim0.26)\times10^{-6}$	350×10^{-6}		350～400
金镍铬5－2	AuNiCr5－2	$(0.40\sim0.42)\times10^{-6}$	110×10^{-6}	0.027	400～450
金镍铜	AuNiCu5－1	$(0.18\sim0.19)\times10^{-6}$	610×10^{-6}		550
金镍铁锆	AuNiFeZr5－1.5－0.5	$(0.44\sim0.46)\times10^{-6}$	$(250\sim270)\times10^{-6}$	15～22	
金银铜	AuAgCu35－5	0.12×10^{-6}	68.6×10^{-6}		390
金银铜锰	AuAgCuMn33.5－3－3	0.25×10^{-6}	$(160\sim190)\times10^{-6}$	－0.001～＋0.002	500

续表 88-2

名 称	主要成分	电阻率/Ω·m	电阻温度系数 /℃ $^{-1}$	对铜热电势 /μV·℃ $^{-1}$	抗拉强度 /MPa
金银铜锰钆	AuAgCuMnGd 33.5 -3 -2.5 -0.5	0.24×10^{-6}	170×10^{-6}		600
金钯铁铝	AuPdFeAl50 -11 -1	$(2.1\sim2.3)\times10^{-6}$	0×10^{-6}		950 ~ 1000
铂铱 5	PtIr5	$(0.18\sim0.19)\times10^{-6}$	188×10^{-6}		400 ~ 490
铂铱 10	PtIr10	0.24×10^{-6}	130×10^{-6}	0.55	430
铂铜 2.5	PtCu2.5	$(0.32\sim0.37)\times10^{-6}$	220×10^{-6}		520 ~ 630
铂铜 8.5	PtCu8.5	0.50×10^{-6}	330×10^{-6}		950 ~ 1100
钯银 40	PdAg40	0.42×10^{-6}	30×10^{-6}	-4.22	650 ~ 800
钯银铜	PdAgCu36 -4	0.45×10^{-6}	40×10^{-6}		500
银 锰	AgMn5.5	$(0.15\sim0.25)\times10^{-6}$	200×10^{-6}	2.5	300 ~ 400
银锰锡	AgMnSn6.5 -1	0.23×10^{-6}	50×10^{-6}	3	300 ~ 400

88.1.1.2 铂基电阻合金线

铂基合金线具有适中的电阻率、极优的耐腐蚀和抗氧化性，在高温、高湿或强腐蚀条件下表面仍能保持初始状态；接触电阻小而稳定，噪声低，耐磨性能优良，可靠性高。但铂基合金线在含有机物的气氛中工作，会生成称为“褐粉”的有机聚合物薄膜；该膜为绝缘性膜，会成倍增大接触电阻，从而增大噪声电平。因此，用铂基合金线制备的绕线电阻应尽量避免在有机气氛中使用。常用的铂基电阻合金线有铂铱线、铂铜线等。

88.1.1.3 钯基电阻合金线

常用的钯基合金线有钯银线和钯银铜线。钯基电阻合金线具有电阻率高、电阻温度系数低且稳定、焊接性能好和价格比铂基合金线便宜的优点，但耐蚀性和抗氧化性不如铂基合金线。在有机气氛中也产生“褐粉”。

88.1.1.4 金基电阻合金线

金的抗氧化性及耐蚀性仅次于铂，但金对有机蒸气有惰性。与铂相比，金具有产量高、价格低的特点。以金为基的二元合金电阻率低，电阻温度系数较高，硬度较低，耐磨性差。如果在二元体系的基础上添加其他元素，可克服以上不足。例如：金钯铁合金的电阻率比二元体系显著提高，同时电阻温度系数得到降低。金钯铁铝系、金钯铁铑系、金钯铁铟系等可以克服金钯铁三元合金受热时电阻率不稳定的缺点，具有很高的电阻率，且可在退火状态下长期使用。常用的金基电阻合金线有金银铜线、金镍铬线、金镍铜线和金钯铁铝线等；它们是铂基电阻合金的代用材料。

88.1.1.5 银基电阻合金线

银基电阻合金线的主要特点是价格便宜，电接触性能良好，但容易被硫蒸气或硫化氢气体腐蚀，生成 Ag_2S 膜，造成接触不良。另外，银基电阻合金线的强度不高、硬度较低，耐磨性差、寿命短，只有为数不多的银锰基合金线有实用价值。常用的银基电阻合金线有银锰线和银锰锡线。银锰电阻合金线的电阻温度系数较小，对铜的热电势小，具有抗硫化和抗蚀的能力，是标准电阻器的良好材料。

贵金属合金线在许多方面都比贱金属合金线优越，但因价格昂贵，多用于制造特殊用途

的电阻器和电位器。当前,电阻器和电位器的发展方向是高精度、高稳定、高可靠、长寿命、小型化、高或低阻化、宽温度范围。此外,贵金属合金线使电阻合金丝在低温领域的应用得到了加强。例如:在液 He 中使用的 Pt – Rh 电阻合金,可在 2 ~ 300 K 的低温范围内使用。表 88–3 和表 88–4 列出了几种新型电阻合金丝的主要技术指标。

表 88–3 几种新型电阻合金的技术性能指标

合金线型号	6JM(高阻精密合金线)						JA_1(低阻精密合金线)		
化学成分/%	Ni	Mo	Al	Mn	Si	Gd	Ag	Mn	Sn
	余	22 ~ 25	3 ~ 4	0.5 ~ 1	0.5 ~ 1	微量	余	6 ~ 7	<1
电阻率/Ω·m	$(1.75 \sim 1.88) \times 10^{-6}$						$\leqslant 0.25 \times 10^{-6}$		
电阻温度系数/℃$^{-1}$	$\pm 5 \times 10^{-6}$, $\pm 10 \times 10^{-6}$, $\pm 20 \times 10^{-6}$						$\leqslant 50 \times 10^{-6}$		
对铜热电势/μV·℃$^{-1}$	<6.5						≤3		
抗拉强度/MPa	1200 ~ 1700						300 ~ 400(退火态), 不小于 480(加工态)		
伸长率/%	8 ~ 20						5 ~ 15(退火态),1 ~ 3(加工态)		
公称直径及公差/mm	(0.001 ~ 0.005) ±0.001 (0.015 ~ 0.035) ±0.002 (0.035 ~ 0.070) ±0.003						(0.050 ~ 0.080) ±0.005 (0.090 ~ 0.150) ±0.008 (0.16 ~ 0.25) ±0.01 (0.25 ~ 0.50) ±0.02		

表 88–4 金钯铁铝电阻合金线

合金牌号	AuPdFeAl50 – 11 – 1				AuPdFeAl38 – 8.5 – 1			
化学成分/%	Au	Pd	Fe	Al	Au	Pd	Fe	Al
	38 ±0.5	余	11 ±0.5	0.2 ±0.1	余	38 ±0.5	8.5 ±0.5	0.4 ±0.1
电阻率/Ω·m	$(1.6 \sim 1.9) \times 10^{-6}$				$(1.6 \sim 1.9) \times 10^{-6}$			
电阻温度系数/℃$^{-1}$	$(10 \sim 50) \times 10^{-6}$				$(100 \sim 200) \times 10^{-6}$			
抗拉强度/MPa	800 ~ 850(退火态)				950 ~ 1000(退火态)			
伸长率/%	22 ~ 24				20 ~ 21			
公称直径及公差/mm	0.02 ~ 0.08				0.02 ~ 0.08			

88.1.2 非绕线电阻材料

用真空蒸发、溅射、化学沉积(CVD)、热分解、丝网印刷、喷涂、烧结等方法制作的电阻称为非绕线电阻材料。此类材料一般应具备以下特性:电阻率范围宽,能制作低、中、高阻值的电阻器;温度系数小,电压系数低,噪声电平小;高频性能好,使用温度范围宽;工艺性能好,稳定且可靠性高;具备在恶劣环境中使用所需的特殊要求。

非绕线电阻器种类繁多,一般由基体、电阻体、引出线和保护层四部分组成。贵金属在非绕线电阻器中主要用于化学沉积金属膜电阻器的活化材料、钌酸盐玻璃釉电阻器的导电材料、氧化钌金属混合物玻璃釉电阻器的导电材料、钯银玻璃釉电阻器的导电材料。

表 88–5 列出了贵金属在非绕线电阻器和电位器中的某些应用。玻璃釉电阻的主要特性见表 88–6。

表 88-5 贵金属在非绕线电阻器和电位器中的应用

	化学沉积金属膜电阻器	钌酸盐玻璃釉电阻器	氧化钌与金属混合物上玻璃釉电阻器	氧化钌玻璃釉电阻(位)器	钯银玻璃釉电阻器
主体材料	硫酸镍 硫酸钴				
敏化材料	氯化亚锡				
活化材料	氯化钯				
还原材料	次亚磷酸钙				
络合缓冲液	次亚磷酸钙 氯化铵 丁二酸 丁二酸钠				
导电材料		Tl_2RuO_7 Bi_2RuO_7 Rb_2RuO_7	RuO_2、银粉、金粉、氧化铱、氧化铑	RuO_2	钯粉、银粉、氧化钯粉
黏结剂		玻璃釉	玻璃釉	硼硅酸铅玻璃	玻璃釉
有机载体		乙基纤维素(或甲基丙烯酸酯)			乙基纤维素
溶 剂		萜品醇(丁基卡必醇乙酸酯)(乙酸丁酯溶纤剂)			松油醇
掺杂物			多种氧化物添加剂		
填 料				氧化铝	
添加剂				氧化锰 三氧化二镍	

表 88-6 玻璃釉电阻的特性

主 要 成 分	适用阻值范围/$\Omega \cdot \square^{-1}$	烧成温度/℃	电阻温度系数/$℃^{-1}$	噪声特性/dB
Pd – Ag 玻璃	40 ~ 100 k	720 ~ 790	$(-500 \sim 500) \times 10^{-6}$	-20 ~ 10
PdO – Ag 玻璃	100 ~ 100 k	720 ~ 780	$(-350 \sim 350) \times 10^{-6}$	-25
PdO – Ag – Sb_2O_3 玻璃	10 ~ 500 k	720 ~ 780	$(-450 \sim 0) \times 10^{-6}$	-20
CuO – Cu_2O 玻璃	50 k ~ 5 M	600 ~ 700	$(-350 \sim 350) \times 10^{-6}$	-10
C – B 玻璃	50 ~ 500 k	500 ~ 600	$(-500 \sim -250) \times 10^{-6}$	-5
SnO_2 玻璃	10 ~ 500 k	500 ~ 600	$(-350 \sim 350) \times 10^{-6}$	-13
In_2O_3 玻璃	50 ~ 10 k	600 ~ 650	$(-500 \sim 50) \times 10^{-6}$	-20
IrO_2 玻璃	100 ~ 100 k	700 ~ 800	$(-30 \sim 50) \times 10^{-6}$	-10
RhO 玻璃	100 ~ 50 k	720 ~ 780	$(-150 \sim 0) \times 10^{-6}$	-20
TaN – Ta 玻璃	1 ~ 100 k	1000 ~ 1200	$(-1000 \sim 400) \times 10^{-6}$	-20
TiN – Ti 玻璃	20 ~ 70 k	900 ~ 1150	$(-200 \sim 200) \times 10^{-6}$	-20
Ti_2O_3 玻璃	100 ~ 1 M	540 ~ 580	$(-400 \sim 50) \times 10^{-6}$	-15 ~ 10
RuO_2 玻璃	10 ~ 10 M	750 ~ 800	$(-500 \sim 230) \times 10^{-6}$	-35 ~ 25
Ru – Ir – In – Rh 玻璃	1 ~ 1 M	950 ~ 1000	$(-275 \sim 200) \times 10^{-6}$	-30 ~ 20
Pt – Au – Ir 玻璃	10 ~ 10 M	950 ~ 1050	$(-200 \sim 200) \times 10^{-6}$	-30 ~ 10

续表 88-6

主 要 成 分	适用阻值范围/Ω·□$^{-1}$	烧成温度/℃	电阻温度系数/℃$^{-1}$	噪声特性/dB
WC - W 玻璃	10 ~ 10 k	900 ~ 1100	(-500 ~ 500) ×10^{-6}	-40 ~ 10
RuO_2 - TiO_5玻璃	20 ~ 5 k	600 ~ 775	(-100 ~ 200) ×10^{-6}	-30 ~ 34

88.2 贵金属触点材料

触点材料是制造电触点的材料。当信号或能量从一个导体向另一导体传递时,在其连接处就会产生电接触,在导体接触过渡区就会产生一系列物理、化学作用和现象。

在电接触中产生的主要问题有:

(1) 接触电阻。当两种金属表面接触时,实际发生机械接触的小面为“接触斑点”,形成金属接触或者准金属接触的更小面(实际传导电流的面)称为“导电斑点”。当电流通过接触内表面时,电流将集中流过导电斑点,在其附近电流线必然发生收缩,出现局部电阻即“收缩电阻”。如果导电斑点含有极薄的膜,在这时接触为准金属接触,则当电子通过极薄的膜时还会有另一附加电阻即“膜电阻”,收缩电阻与膜电阻之和即为接触电阻。

(2) 接触温升和熔焊。当接触压降增大时,导电斑点和收缩区的温度就会升高,产生接触温升。当升至触点材料的软化点和熔化点时,导电斑及其周围附近的金属就会发生软化和熔化。断电时,接触温度迅速下降,两个接触导体就可能连接在一起,发生熔焊。

(3) 机械效应。主要有触点在闭合状态下出现冷焊,在闭合过程中出现机械磨损和机械振动,滑动接触的摩擦和磨损,以及强电流通过触点时出现的电动斥力等。

(4) 电弧。两触点相互接近时,往往会被加在触点上的电压击穿,产生电弧和其他放电现象,电弧温度极高,往往造成触点表面熔化、汽化、飞溅,造成接触表面损坏,破坏触点工作性能。

(5) 触点的电磨损主要有桥转移和电弧转移。

一般情况下,电触点材料要求尽可能避免和消除上述现象。因此,触点材料应具备以下特性:尽可能高的电导率和热导率;高的再结晶温度、熔化温度、熔化和汽化潜热、电子逸出功和游离电位;适当高的密度、硬度和弹性;尽可能小的蒸气压、摩擦系数、热电势、汤姆逊系数、液态金属润湿角、表面膜隧道电阻率和机械强度、与周围介质某种成分的化学亲和力等。常见的触点材料有三大类,即纯金属材料、合金材料、复合材料。此处只介绍与贵金属相关的纯金属材料、合金材料及复合材料。

88.2.1 纯贵金属触点材料

在纯贵金属触点材料中,Ag 用得最广泛,有时也用 Au、Pt、Pd 等贵金属。银的电导率、热导率最高,价格最便宜,不易氧化但易硫化(低温能分解),其表面膜机械性能差。此外,银硬度小,熔点、沸点不高,既不耐磨又不耐电弧,因此只能用作小电流触点,对强电触点多用其合金或复合材料。Au、Pt、Pd 等在大气中不易氧化,多用于弱电触点。Rh 和 Ru 由于难以机械加工,因此不能作整体触点,但其电镀层或蒸发镀层则特别适于舌簧继电器用。部分纯金属材料的主要性能见表 88-7。

表 88-7 纯金属触点材料的特性

金属	原子量	密度 /g·cm^{-3}	弹性模量 /GPa	泊松比	熔点/℃	熔解热/J·g^{-1}	沸点/℃	汽化热 /J·g^{-1}	比热容 /J·(g·K)$^{-1}$	电阻率/μΩ·cm
Pt	195.09	21.40	174	0.39	1773	99.5	3800	4200	0.132	9.85
Ir	192.22	22.40	538.3	0.26	2454	117.6	4500	4850	0.129	4.71
Pd	106.42	12.00	117	0.39	1552	143	约3600	3475	0.243	10.8
Rh	102.90	12.40			1966			4000		
Ru	101.07	12.50			2460			4500		
Au	196.97	19.32	80	0.42	1063	67.4	2966	1550	0.130	2.19
Ag	107.87	10.49	79	0.37	960	105	2212	2387	0.234	1.59
W	183.85	19.32		0.30	3410±20	193	5930	6000	0.138	5.55
Mo	95.94	10.21	280~347	0.30	2610±20	292	5560	4800	0.276	5.15
Cu	63.54	8.96	115	0.34	1083	212	2595	4770	0.385	1.61
Ni	58.69	8.90			1455			3080		
Re	186.20	21.04	480	0.26	3180	178	5900	5870	0.138	19.3

金属	电导率 /mΩ^{-1}·mm^{-1}	电阻温度系数/K^{-1}	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	逸出功/eV	电离电压/V	硬度 HV	热膨胀系数/K^{-1}	最小电弧电压/V	最小电弧电流/A	氧化倾向
Pt	10.15	3.9×10^{-3}	70	5.39		39	9.1×10^{-6}			不氧化
Ir	21.33		59			420				800℃开始氧化
Pd	9.3	3.8×10^{-3}	72	4.85	8.3	软态约40,硬态约110	11.8×10^{-6}		0.6	400℃开始氧化
Rh										600℃开始氧化
Ru										600℃开始氧化
Au	45.7	4.0×10^{-3}	297	4.58	9.2	软态约20,硬态约70	14.2×10^{-6}	15	0.4	不氧化
Ag	63.0	4.3×10^{-3}	419	4.51	7.5	软态约30,硬态约95	19.7×10^{-6}	12	0.45	不氧化
W	18.0	4.82×10^{-3}	167	4.51	8.1	360(细晶粒)	4.6×10^{-6}	15	1.4	易氧化,400℃显著氧化
Mo	19.4	4.7×10^{-3}	142	4.26	7.3	140~160(细晶粒)	4.6×10^{-6}	17	1.0	600℃显著氧化
Cu	59.9		394	4.39	7.72	软态约35,硬态约110	16.5×10^{-6}	13	0.45	易氧化
Ni			80							易氧化
Re	5.2	4.63×10^{-3}	72	5.0	7.8	软态约250,硬态约800	6.7×10^{-6}			易氧化

88.2.2　贵金属合金触点材料

88.2.2.1　银基合金

银合金化可以改善银的机械性能，提高银的抗硫化能力，减少熔焊倾向和提高耐烧蚀性。部分银合金触点材料的成分和性能见表 88-8。

表 88-8　部分银合金材料的成分和性能

合金代号	密度 /g·cm^{-3}	熔点/℃	沸点/℃	布氏硬度 HB/MPa		热导率 /W·(m·K)$^{-1}$	电阻率 /Ω·cm	电阻温度系数 α/℃$^{-1}$
				退火态	硬态			
AgCu3	10.4	900	2200	500	850		0.00018	3.5×10^{-3}
AgCu5	10.4	870	2200	550	900	333.92	0.00019	3.5×10^{-3}
AgCu10	10.3	779	2200	600	1000	333.92	0.00019	3.5×10^{-3}
AgCu20	10.2	779	2200	800	1050	333.92	0.0002	3.5×10^{-3}
AgCd14	10.4	940	940	35	95		0.00029	2.1×10^{-3}
AgCd15	10.18	899						
AgCd16	10.0	875	906	55	115		0.00048	1.4×10^{-3}
AuAg20	16.5	1035	2200	35	90	325.57	0.00098	0.9×10^{-3}
AuAg30	15.4	1025	2200	40	95	304.70	0.00012	0.4×10^{-3}
AuAg90	10.06	971	2200					
AgPt3	10.67	982						

在银中添加铜可提高硬度和强度，但易氧化和变色，接触电阻较大，一般用于高压、大电流继电器节点以及轻负荷和中等负荷回路中。银镉合金导电材料和导热性能较好；该合金在使用时会生成氧化镉并分解为氧和镉蒸气，能使接点保持良好的金属接触面，同时镉蒸气还具有熄灭电弧的作用。此类触点多用于灵敏的低压继电器，制动继电器和轻负荷、中负荷的交流接触器等。添加 Au、Pt、Pd 的合金，提高了硬度和强度，对电导率无影响。银金合金易硫化，通常用于强腐蚀介质中工作的轻负荷接点。Ag－Pd 有良好的电性能、机械性能和抗氧化、硫化性能，价格贵，只有在特殊场合才使用。

88.2.2.2　金基合金

典型的金基合金及其性能见表 88-9。其中，金银铜合金具有足够的抗形成表面膜的能力和良好的机械性能，广泛用于精密仪表中的电位计绕组、电刷和轻负荷的电接触材料。以 Au－Ni 为基的合金硬度和强度高，化学稳定性好，广泛用作轻、中负荷电触点材料。此外，还有 Au－Co 合金、Au－Rh20 合金等。

表 88-9　部分金基触点材料的成分和性能

合金代号	密度/g·cm^{-3}	熔点/℃	硬度/MPa		电阻率 /Ω·cm	电阻温度系数 α/℃$^{-1}$
			退火态	硬态		
AuCu10	17.34	932	760HV	910HR	0.00101	
AuNi5	18.30	1000	1160HB	1970HB	0.00123	0.71×10^{-3}

续表 88-9

合金代号	密度/g·cm^{-3}	熔点/℃	硬度/MPa		电阻率/Ω·cm	电阻温度系数 α/℃$^{-1}$
			退火态	硬态		
AuNi9	17.5	990	1900HV	2700HV	0.0020	0.97×10^{-3}
AuRh20				2930	0.000796	2.02×10^{-3}
AuZr3	18.3	1045	约 1200HB	约 2300HB	0.0020	
AuNi7.5Cr1.5	17.5	约 1000	2400HV	2400HV		0.19×10^{-3}
AuAg25Pt6	16.07	1029	750HR	90HR	0.00147	

88.2.2.3 钯基合金

部分钯基合金见表 88-10。低钯合金的金属转移比纯 Ag 少，多用作弱电触点，如电话及普通继电器。高钯合金接触更可靠，一般用作滑动触点、电话继电器。钯铜合金较钯银合金硬，可作弱电接触材料。在钯中添加 Ni、W 或 Ru 可提高硬度和强度，可用作继电器触点。

表 88-10 部分钯银和钯铜合金的性能

合金代号	密度/g·cm^{-3}	熔点/℃	布氏硬度 HB/MPa	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	抗拉强度(退火态)/MPa	电阻温度系数 α/℃$^{-1}$
PdAg40	11.4	1330	520	30	390	0.025×10^{-3}
PdAg50	11.3	1290	420	35	310	0.27×10^{-3}
PdAg60	11.1	1230	400	46	280	0.40×10^{-3}
PdAg70	10.8	1160	360	60	270	0.43×10^{-3}
PdAg90	10.6	1000	300	92	250	0.58×10^{-3}
PdAg95	10.5	980	260	220	200	0.94×10^{-3}
PdCu5	11.4	1480	550			1.3×10^{-3}
PdCu10	11.7	1420	690			0.8×10^{-3}
PdCu30	10.75	1250	800			0.2×10^{-3}
PdCu40	10.60	1200	800		530	0.36×10^{-3}

88.2.2.4 铂基合金

在铂基合金中，铂铱合金硬度、熔点高，耐蚀能力强，接触电阻低，因此在严酷环境下通常用其作电触点材料。部分典型的铂基合金见表 88-11。

表 88-11 部分铂铱和铂钌合金触点材料的性能

合金代号	密度/g·cm^{-3}	熔点/℃	硬度 HB(退火态)/MPa	电阻系数/Ω·cm^2·m^{-1}	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	抗拉强度(退火态)/MPa	电阻温度系数 α/℃$^{-1}$
PtIr5	21.49		900	0.19		282	1.88×10^{-3}
PtIr10	21.6	1780	1300	0.245	30	387	1.33×10^{-3}
PtIr20	21.7	1815	2000	0.30	17	703	0.88×10^{-3}
PtRu4	20.8		1300	0.30			
PtRu5	20.67		1300	0.315		423	0.9×10^{-3}
PtRu10	19.94		1900	0.43		585	0.8×10^{-3}
PtRu14			2400HV	0.46			0.36×10^{-3}

88.2.3 贵金属复合触点材料

根据复合材料与贵金属复合的材料种类不同，可将贵金属复合触点材料分为以下几类：(1)Ag－氧化物材料。氧化物为 CdO、SnO_2、ZnO、CuO、MgO、PbO、In_2O_3等，其中 Ag－CdO 复合触点材料最为重要，其抗熔焊性、灭弧性好，接触电阻较稳定，烧损率较小。含其他氧化物的复合材料对瞬时交流电弧的熄灭不利。(2)金属－金属复合材料。主要有 Ag－Ni、Ag－W、Ag－Mo 复合材料。Ag－Ni 合金接触电阻较 Ag 高，主要用于低压开头装置。Ag－W 合金抗电弧侵蚀、黏着、熔焊能力强，轻负荷下可通过大电流，缺点是表面易形成钨酸银，使接触电阻升高。Ag－Mo 合金接触电阻小，但抗蚀能力等不如 Ag－W。(3)Ag－石墨复合材料。石墨具有良好的抗熔焊能力、良好的润滑作用、受电弧作用可产生稳定的氧化物，接触电阻较低。常见的银－石墨触点材料见表 88-12。

表 88-12 银－石墨触点材料性能

材 料	密度/g·cm^{-3}	电导率/mΩ^{-1}·mm^{-1}	维氏硬度/MPa
AgC3	9.1	50	42
AgC4	8.8	46	41
AgC5	8.6	43	40
AgC10	7.4	35	31
AgC15	6.5	22	26

触点材料在选用时除应考虑一般开关设备之基本要求外，还应适当考虑具体的使用要求，如对于真空管用触点材料，还应满足以下要求：适当的开断能力；具有高的耐焊能力，在故障情况下能顺利分断；小的截断电流；高的电导率、导热系数和机械强度，小的接触电阻，保证长时间通过大的额定电流时不发热；高的击穿电压；含气量低；电磨损率和机械磨损率小，能达到较长的使用寿命；热电子发射小，剩余电流较低，灭弧能力较大。

铜铋银合金是在 Cu－Bi 合金中加入 2.3% ~2.7% Ag 细化合金晶粒，提高机械强度和耐电磨损性能。目前，大量用于真空断路器和真空负荷开关的开关器中。

铱丝等贵金属广泛用于电真空领域。铱为抗氧化性能优异的高熔点贵金属，通常用作抗氧化热阴极芯丝材料。热阴极电离真空规在中等真空度测量中有广泛应用。铱丝取代钨丝，使真空规的宽量程和长寿命得以实现。中真空测量在真空电子、气体放电、等离子体、稀薄气体动力学、真空冶炼、脱气、真空焊接、真空镀膜等方面是必不可少的。

88.3 贵金属浆料在电子器件中的应用

88.3.1 贵金属电子浆料的种类与发展状况

贵金属浆料在电子器件的制造过程中有举足轻重的地位，因为将贵金属均匀涂布到有关器件的表面，使之产生特定的电性能，最有效的方法是通过丝网印刷，它可以使贵金属非常均匀地涂布到器件所需要涂布的表面上去，而且涂层的厚薄易于控制，涂层与基底材料之间的结合力大小容易控制，可以涂布复合贵金属，也可以涂布多层贵金属。因此，贵金属浆料技术是现代电子技术的一个重要组成部分。通常根据浆料的性质和用途将贵金属电子浆

料分为电子导体浆料、电子电阻浆料和电子介质浆料三大类，每一大类型的电子浆料中又可以根据需要涂布浆料的器件不同以及涂布工艺不同而分为许多品种，而且随着电子技术的发展，对贵金属浆料提出的新要求越来越多，相关电子浆料的性能和品种也是日新月异。

目前，在电子浆料技术和生产走在前列的公司主要集中于美国、日本和德国等少数国家，著名的电子浆料生产商有美国杜邦公司、美国英高克公司、英国 ESL 公司、日本住友矿业化学株式会社等。

88.3.1.1 导体浆料

贵金属导体浆料以 Ag - Pd、Ag 应用最为广泛。这些导体浆料不及其他贵金属导体浆料稳定，有迁移性，但其电导率高，成本低。为了进一步节省贵金属，一种可节省 Ag 用量的压敏电阻电极浆料在美国通用电气公司（GE 公司）研制成功。这种浆料采用双层电极结构，底层电极为 Ni、Al 等贱金属电极，贵金属 Ag 只用于表层。日本京都陶瓷公司利用渗 Ag 制作 MLCC（多层陶瓷器件），可防止分层和开裂，还可防止等效串联电阻下降和电容量增加，适于高频电路。

在富银电极中，Ag 对 Pd 的氧化和还原起催化剂作用，倘若 Pd 粉不能均匀分散，在约 350℃时，游离 Pd 粉就开始氧化，并引起明显的体积膨胀，导致 MLCC 电极分层和开裂。钯氧化电极膨胀、还原时，使气体析出。在混合微电子电路中，钯的氧化和还原作用同样重要，氧化钯会影响焊料对导体的润湿性。

对 Ag - Pd 体系的研究结果表明：

（1）银的催化作用与银钯之间的接触情况直接相关。随着银含量增大，接触面增多，催化作用增强，致使 Pd 的氧化和还原温度降低，氧化钯处于稳定状态的温度范围和时间均减小。当 Ag 量增加到一定程度后，再增加的 Ag 量对 Pd 的氧化和还原作用的影响不明显。

（2）不同工艺制作的 Pd/Ag 粉料，其 Pd 的氧化和还原特性不同。机械混合法所制 Pd/Ag粉接触状态不佳，银的催化作用较弱；钯银固溶体中，相互接触的粉粒较多，但须通过氧扩散才能形成 PdO；共沉淀粉料钯银粉粒相互接触好，且氧容易通过扩散到达钯所在位置，因此其氧化还原温度较低。

（3）Pd/Ag 粉料的比表面积在一定范围内增大时，Ag 的催化作用增强。500℃热处理，先生成稳定的 Ag/Pd 固溶体及少量游离 Pd，就可在合金粉粒表面形成一层保护性 PdO 隔离层，用 Ag - Pd/PdO 双金相粒子作 MLCC 的电极可以避免分层和开裂。

利用片状银粉、超细银粉、超细金粉、铂粉和钯粉及其二元、三元合金粉可以制作高电导率、高附着强度及可焊性优良的贵金属导体浆料。可用于电子元件的导电性黏结剂和电极材料的制备等领域，具有成膜温度低、固化时间短、机械强度高、耐热和电气性能好的特点。除了贵金属及其合金粉的性质以外，贵金属导体浆料中的黏合剂性质对贵金属导体浆料的影响很大。贵金属导体浆料可以根据所用的黏合剂的不同而分为不同的类型。例如：银导体浆料可以分为以环氧树脂为黏合剂的环氧树脂系银浆、以热固性聚酰亚胺为黏结材料的聚酰亚胺树脂系银浆、以纤维素或丙烯酸树脂等热塑性树脂为黏合剂的银浆等不同种类，用不同黏合剂制备的银浆的耐热性能、机械强度、焊接性能和电性能都不相同。近年来，对低温导电银浆的研究很多，如一种以 Ag、Cu、Ni 为导电相，以聚硫醚为黏结相并选用烯丙醇、过氧化物、偶氮化合物为引发剂的聚合物导电浆料的固化温度仅为 160℃，

固化时间只需 10 min。

贱金属导体材料是电子浆料发展的一个重要方向，它可以降低成本，节约贵金属资源，具有很大的市场前景。在贱金属电子浆料中，引入少量贵金属有利于稳定促进烧结致密度和表面质量，同时对有机物的排除起催化作用，对提高附着力也有益。

88.3.1.2 电阻浆料

制造电阻浆料的金属氧化物，可以用如下通式表示：

$$(M_XBi_{2-X})(M'_YM''_{2-Y})_{7-Z} \tag{88-1}$$

式中，M 为至少选自 Y、Tl、In、Cd、Pd 序数 57～71 之间的一种金属；M′为至少选自 Pd、Ti、Sn、Cr、Rh、Re、Zr、Sb 及 Ge 中的一种金属；M″为至少是 Ru 和 Ir 两种金属之一；X 在 0～2 范围；Y 在 0～2 范围；Z 在 0～1 的范围，当 M 为二价金属时，其最大值为 $X/2$。

典型的体系有 $Pb_2Rh_xRu_{2-x}O_{7-y}$（式中，$0.15 \leqslant x \leqslant 0.95$，$0 \leqslant y \leqslant 0.5$）。

钌系电阻浆料具有阻值范围宽，电阻温度系数小等特点，其电阻率重现性好、防潮性和电、热性能稳定，且不受还原性气氛的影响，但是，当 RuO_2 电阻浆料与厚膜银浆配合作用时，随添加量提高，存在明显的电中和作用，即 Ag^+ 与 RuO^- 存在相互结合的趋势，Ag^+ 向电阻膜内扩散，会导致电流噪声和 *TCR* 增大。由于 Ag 迁移引起的电阻率变化取决于电阻膜的形态系数，该形态系数与粒度效应相关。Ag 在电场下会发生迁移，玻璃对 Ag 有一定的溶解性，当有 RuO_2 存在时，高温下 Ag 的溶解性大大增加，呈指数增长规律，这是因为在 RuO^{2-} 玻璃界面处 Ag^+ 与 RuO_2 间发生了电子偶联。电中和作用与 RuO_2 粉粒电子偶联作用导致 Ag^+ 浓度减小，从而提高了 Ag 在玻璃中的溶解度。导电体－电阻体界面处电阻率增加的现象即微粒效应，这一效应是载流子浓度减小所致。

在电阻体中，加入金粉可以消除微粒效应，可能是由于银粒在金粉粒表面生长，与 RuO_2 相结合的电子能保留的缘故。加入 Fe_2O_3、Pb_3O_4 电阻功能相或者 TiO_2、Al_2O_3 绝缘改性剂，以及 Ru、Cu、Ni 电阻功能相和 n 型半导体化合物构成的 Ru 系改性电阻浆料近年来得到了长足的发展。这种改性过程与对浆料的组成和结构的控制过程相伴。例如：Pb_3O_4、Fe_2O_3 和 RuO_2 在烧结过程中，可以形成 $Pb_2Ru_2O_7 \cdot Fe_3O_4$ 及 Pb 和 Fe 的复合氧化物。

88.3.1.3 树脂酸盐(MOC)电子浆料

树脂酸盐浆料由基料金属（Au、Ag、Pd、Pt、Ru、Rh、Ir 等）和添加剂金属（包括贱金属及呈金属性的元素）的有机化合物、树脂、助溶剂和载体构成，其制备工艺类似厚膜电阻浆料。添加剂金属有机化合物常用作各种厚膜浆料的改性剂，改性作用主要有抗氧化、黏结或其他性能的改性等。

树脂酸盐浆料具有如下优点：(1)分散性好，膜层厚度可小于微米；(2)厚膜致密度高，表面平滑；(3)纯度高，几乎与所有陶瓷相兼容；(4)附着强度高；(5)可镀和可焊性好；(6)烧结温度低；(7)成本低、价格便宜；(8)电性能好，稳定性高；(9)可加入感光剂进行光刻；(10)与微电子半导体工艺有些相似，可用 KI 作腐蚀剂。

美国 CTS 公司在 20 世纪 60 年代就开始用 Ru、Rh、Ir 等树脂酸盐制备电阻，80 年代开始对 Au 的 MOC 研究，使树脂盐浆料进入了实用化阶段。在 Au 的 MOC 中，硫代树脂酸盐、硫醇盐及胺盐已广泛用于热印头、同缘传感器、片式电阻、各种高密度电路的制造。3 种体系各具特点见表 88-13。厚膜浆料与 MOC 浆料的性价比见表 88-14。

表 88-13 树脂酸盐的特点

硫代树脂酸盐	硫醇盐	胺 盐
有机原料 松香	$C_{12}H_{25}SH$ $C_7H_{15}SH$	$(C_8H_{15}O_2)_3(NH_3)_2$
优点 烧结膜稳定	化合物稳定,成本低	无嗅味
缺点 容易引入杂质,强烈臭味	烧结膜不稳定,有臭味	烧结膜不稳定,化合物耐热性差

表 88-14 厚膜浆料与 MOC 浆料的性价比

性 能	厚膜浆料		MOC 浆料
	Ag - Pd	腐蚀 Au	树脂酸金
贵金属含量/%	70 ~ 80	60 ~ 80	15 ~ 30
烧结后纯度/%	80 ~ 90	90 ~ 95	95 ~ 100
比表面积/$cm^2 \cdot g^{-1}$	60 ~ 70(10 μmA · F)	150 ~ 220(2 μmA · F)	400 ~ 500(0.35 μmA · F)
单价比/g	1	13 ~ 21	3.3 ~ 6.6
单价比/cm^2	1	4 ~ 7.5	0.61
烧结后膜厚/μm	4 ~ 10	7	0.2 ~ 0.5
方阻/$m\Omega \cdot \square^{-1}$	6 ~ 12	5	100 ~ 160
丝焊性	一般	一般	优
附着力	一般	一般	优
与介质的兼容性	一般	优	优
与钌系电阻兼容性	差	优	优
与 Au、Ag、Pd 兼容性	好	好	好
与 Cu 的兼容性	较好	差	差

西方发达国家电子浆料的发展目前仍属世界领先地位。20 世纪 60 年代以来,国内开始电子浆料的研发,几十年来取得了长足的发展。但中国从事电子浆料的研发和生产的研究所和企业仍仅有昆明贵金属所、4310 厂、信产部电子所、电子十一所等少数几家。其中,昆贵金属所的研究范围广,几乎包含导体、介质浆料和以 R2400、R2800、R4500 为代表的电阻浆料的全部系列等,对一些功能浆料如厚膜热敏电阻浆料、光刻树脂酸盐浆料等也有一定研究。4310 厂有代表性的电子浆料产品有:(1)电阻浆料 R1300、R2100、R3100、R4100、R4800、R5100 系;(2)导体浆料 Ag 系(C1001、C1002、C1003、C1001、C1005、C1006)、Ag - Pd 系(C1201、C1203、C1204、C1205、C1206、C1207、C1220)、Ag - Pt 系(C1301)、Au 系(C8002);(3)介质浆料 I4337、I4338、I4350、I4311、I4321、I4322、I4323、I4385 等。国内典型的厚膜电子浆料见表 88-15 ~ 表 88-17。

表 88-15 通用导体浆料

性 能	试 验 条 件	牌 号		
		C - 3500	C - 6000	C - 8000
黏度/Pa · s		130 ~ 150	120 ~ 150	130 ~ 160
方阻/$m\Omega \cdot \square^{-1}$		15 ~ 20	2 ~ 4	3

续表 88-15

性 能	试验条件	牌 号		
		C-3500	C-6000	C-8000
可焊性	63Sn/37Pb	优	优	优
浆料细度/μm		≤8	10	10
耐焊性	(230±5)℃	7~9 次		
初始附着力/N(2 mm×2 mm)		>40	>40	>40
老化附着力/N(2 mm×2 mm)	150℃,1000 h	>20	>20	>20
主成分/%		80Ag20Pd	98Ag2Pt	Ag

表 88-16 R1300 系列电阻浆料用于混合 IC、电阻网络

性 能		试验条件	R1360	R1311	R1332	R1313	R1314	R1315	R1316
黏度/Pa·s		HBT、SC4-14,25℃,10 r/min(SC4-6)	120~180				150~250		
稀释剂			宏星 100 号						
方阻/$\Omega\cdot\square^{-1}$			6	10	100	1 k	10 k	100 k	1 M
方阻允许范围			±15%						
烧成膜厚/μm			13±1.0						
TCR/℃$^{-1}$		下限-55℃ 上限 25~125℃	$<200\times10^{-6}$	$<100\times10^{-6}$					
噪声/dB			<-40	<-40	<-30	<-15	<-5	<+5	<+2
I4337 包封 ΔR/%		500℃,30 min	<3.4	<1.0	<1.0	<1.0	<3.0	<3.0	<3.0
1.5 W 3 kHz 20 mm/s 2 倍切割 1 mm×1 mm 微调后	恒温放置/%	125℃,1000 h	<3.0	<1.0	<0.5				
	恒温放置①/%	125℃,1000 h	<3.0	<1.0	<0.5				
	耐湿性/%	70℃,95% RH,1000 h	<3.0	<1.0	<0.7				
	耐湿性①/%	70℃,95% RH,1000 h	<3.0	<1.0	<0.5				
	焊锡浸渍/%	225℃,10 s	<3.0	<1.0	<0.5				
	焊锡浸渍①/%	225℃,10 s	<3.0	<1.0	<0.5				
	耐热性/%	450℃,5 min	<3.0	<0.5	<0.5				

① I4337 包封后;图形采用:微调用 1 mm×1 mm,其他 1 mm×2 mm(宽×长)。

表 88-17 R2100 系列电阻浆料用于片式电阻、HIC、电阻网络

R2100 系列	方阻 /$\Omega\cdot\square^{-1}$	*TCR*/℃	噪声/dB	*STOL*①/%	*ESD*②/%	稳定性/%	
						150℃ 1000 h	70℃,200 V 1/8 W,1000 h
R2102	0.2	$\leqslant\pm1000\times10^{-6}$	≤-25	≤±1	≤±1		
R2104	0.4	$\leqslant\pm700\times10^{-6}$					
R2110	4	$\leqslant\pm500\times10^{-6}$					
R2140	4						
R2111	40					≤±1	≤±1

续表 88-17

R2100 系列	方阻 /Ω · □ $^{-1}$	*TCR*/℃	噪声/dB	*STOL*①/%	*ESD*②/%	稳定性/%	
						150℃ 1000 h	70℃,200 V 1/8 W,1000 h
R2141	40			1/8 W,400V max		≤ ±1	≤ ±1
R2112	100		≤ -20				
R2113L	1 k	≤ ±100 × 10 $^{-6}$	< -10		≤ ±4		
R2113H	1 k						
R2114	10 k		≤ -5				
R2115	100 k				≤ ±1		
R2116	1 M		≤0				
R2117	10 M						

①*STOL*—短暂过负荷;②*ESD*—静电放电。

88.3.2 厚膜电子浆料

厚膜电阻浆料由功能相、黏结相、载体、改性剂等组成,通过在陶瓷基片上丝网印刷、烧结等工艺制成厚膜电阻。在 20 世纪初期(1920 年)贵金属的应用从陶瓷饰品向电子元器件上的应用转移,当时主要用于制造云母、陶瓷电容器;到 50 年代,Dupond 首先将 Pd/Ag - PdO 厚膜电阻浆料用于 IBM 360 计算机上;60 年代 RuO_2 电阻浆料诞生;70 年代出现了钌酸盐系电阻浆料;80 年代贱金属如 Cu、Ni 电阻浆料成为各国研究的热点。厚膜电阻浆料的发展,使 HIC 得到了极大的发展,同时也推动了分立元件如各类厚膜电阻和电位器的发展,也为 SMT(表面组装技术)和 MCM(多芯片组件)的发展奠定了坚实的基础。

厚膜电阻浆料的功能相如 Ag、Pd、RuO_2、$M_2Ru_2O_x$($x = 6 \sim 7$),构成电阻膜的导电颗粒;黏结相为铅、硼硅酸盐玻璃等,形成导电颗粒间的玻璃膜。

电阻浆料中的功能相含量决定厚膜电阻的方阻,遵从稀释原理,即含量增大方阻减小。电阻温度系数(*TCR*)一般同方阻高低相关,方阻高的浆料,*TCR* 向负偏大,反之亦然。这是由其"导电链位垒隧道效应"之导电机理所决定的。通过改性剂也可调整 *TCR*。有机载体由有机树脂与溶剂构成,是决定浆料流变性、润湿、铺展性能、膜层质量的重要因素。厚膜电阻的稳定性一般情况与黏结相(玻璃)含量相关。含量较高,烧结过程中形成的玻璃充分覆盖电阻表面,该玻璃层起着保护厚膜电阻的作用,所以一般情况下,方阻较高的浆料,其形成的厚膜电阻稳定性也较好。常见的贵金属电阻浆料体系及其特性见表 88-18。

表 88-18 常见电阻浆料体系及其特性

浆 料	烧成温度/℃	方阻/Ω · □ $^{-1}$	*TCR*/℃ $^{-1}$
Pd - Ag - 玻璃	690 ~ 720	100 ~ 100 k	(-200 ~ +300) × 10 $^{-6}$
RuO_2 - 玻璃	680 ~ 780	100 ~ 10 k	(-400 ~ +200) × 10 $^{-6}$
IrO_2 玻璃	700 ~ 800	100 ~ 100 k	(-50 ~ 50) × 10 $^{-6}$
RhO_2 - 玻璃	700 ~ 780	100 ~ 50 k	(-150 ~ 0) × 10 $^{-6}$
RuO_2 - IrO_2 - RhO 玻璃	600 ~ 775	1 ~ 1 M	(-275 ~ +200) × 10 $^{-6}$

电阻浆料主要用于模拟或数字 HIC 电路，一般要求：方阻 1 ~ $10^6\Omega/\square$；与基体和元件导体端点有良好的匹配；*TCR* 低；电阻间有良好的温度系数匹配；低的电阻电压系数（*CVR*）；在各种环境试验条件下，材料的飘移小，整体稳定性在 0.1% ~0.5% 之间；因缺陷、热点或其他非均匀造成的电流噪声应很小；通过混合能形成中间阻值的电阻膜。对于导体浆料，一般要求：方阻 0.002 ~0.15 $\Omega/\square$；结合性好；可焊性佳；工艺稳定性和储存性能好；丝网印刷分辨率高。

典型的厚膜导体材料见表 88-19。

表 88-19 导体浆料及其主要特点

浆 料	烧结温度/℃	方阻/$\Omega\cdot\square^{-1}$	附着力/MPa	其 他
Ag	750 ~860	0.006	10.1	有聚集效应（与电阻膜反应）
Pd20Ag80	850 ~1000	>0.02	>11.8	有轻微聚效应
PdAu	850 ~950	>0.033	>9.8	方阻较大
Pt18Au82	850 ~1050	>0.033	>9.8	方阻较大
PtAuAg	760 ~1000	0.04	19.6 ~29.4	方阻较大
CdO10Ag90	600 ~800	0.0018 ~0.0024	20.3 ~21.1	

美国杜邦公司有 200 多种电阻浆料，常用的电阻浆料见表 88-20。其中，17 系电阻浆料主要用于高可靠厚膜集成电路，同 BIRO ×1400 系相比，在稳定性、*TCR* 和工艺敏感性方面均有明显的优点。BIRO ×1400 系电阻浆料能够满足长途通讯和仪表工业等用高精密集成电路的使用要求。CERTI - FIRED4800 系电阻浆料常用于汽车、家电等普通工业领域。CERTI - FIRED9500 系则主要用于诸如彩色电视机的分压器、聚焦控制电位等高电压电路，它具有显著的直流高压和脉冲高压稳定性。BIRO ×6800 系电阻浆料其稳定性好、*TCR* 低、对烧结不太敏感，可用于通信、数据处理和工业设备等所需电阻网络的制造。CERTI - FIRED4500 系及 BIRO ×1800 系电阻浆料是制造电位器（含微调电阻）最好的厚膜电阻材料。

表 88-20 美国杜邦公司厚膜电阻浆料

规 格	体系	开发年代	方阻/$\Omega\cdot\square^{-1}$	*TCR*/℃ $^{-1}$	调阻后 $\Delta R/R$/%	覆盖率 /$cm^2\cdot g$
17 系	钌酸盐系	1976	(10 ~1 M) ±10%	30 $\Omega/\square$ ~30 k$\Omega/\square$ $<50\times10^{-6}$ 10$\Omega/\square$，100k$\Omega/\square$ 1 M$\Omega/\square$ $<100\times10^{-6}$	<0.5	80 ~110
BIRO ×1400		1972	(10 ~1 M) ±10%	$<100\times10^{-6}$	<1	70 ~105
BIRO ×1600		1975	10 ~10 M	$<100\times10^{-6}$	<0.3	85 ±15
CERTI - FIRED4800		1978	(10 ~1 M) ±30%	$<250\times10^{-6}$	<1	70 ~100
CERTI - FIRED9500		1978	(100 k ~5 M) ±30%	25 ~125℃，(50 ~ -100) $\times10^{-6}$ -55 ~25℃，(-400 ~0) $\times10^{-6}$		80 ~100
BIRD ×6800			(10 ~1 M) ±20%	$>100\times10^{-6}$	<0.3	80 ~110
CERTI - FIRED4500		1980	(5 ~1 M) ±30%	$<250\times10^{-6}$		80 ~110
BIRO ×1800		1980	(5 ~1 M) ±10%	1.5 $\Omega/\square$ $<150\times10^{-6}$ 3 ~10 $\Omega/\square$ $<100\times10^{-6}$ 100 $\Omega/\square$ ~1 M$\Omega/\square$ $<50\times10^{-6}$		70 ~100

德国德固萨(Degusso)公司、英国英格哈德(Engelhard)、日本住友金属矿山公司均是全球著名的电子浆料生产商。日本住友金属矿山公司生产的 R－GX 系电阻浆料主要用于混合集成电路。该体系为 RuO_2 基电阻浆料,具有阻值范围宽、*TCR* 低、稳定性好等优点,同时也适于制造电阻网络。R－VT 系以 RuO_2、$Pb_2Ru_2O_6$ 为主要成分,适于片状电阻制造,具有阻值范围宽、工艺影响小等特点。R－K 系电阻浆料以 $Pb_2Ru_2O_6$ 为基,阻值范围宽,是制造高压电阻、电位器的电阻浆料。Engelhard 公司典型电子浆料见表 88-21。

表 88-21 Engelhard 公司的典型电子浆料

浆料编号	贵金属层含量			基 片	方阻/Ω·□$^{-1}$	*TCR*/℃$^{-1}$
	Au	Pd	Pt			
Au9425	25			上釉基片	0.15	
Au6125	10			上釉基片,玻璃	0.6～0.7	$+1000\times10^{-6}$
Pd4183	4.5	1.5		上釉基片	10	$+400\times10^{-6}$
Pd7120	4.5	1.5		上釉 Al_2O_3 瓷	30	$+650\times10^{-6}$
Pd7228	2.9	1.0		上釉 Al_2O_3 瓷	4000	$+300\times10^{-6}$
Pt6618	5.54	0.31	1.75	上釉 Al_2O_3 瓷	5	$+350\times10^{-6}$
Pt7278	3.92		0.98	上釉 Al_2O_3 瓷	7000	-100×10^{-6}
Pt7246			4.23	上釉 Al_2O_3 瓷	450	$+450\times10^{-6}$

经常与厚膜电阻浆料配套使用的端头导体浆料,其功能相也主要由贵金属制成。例如:与 CERTI－FIRED4800 配套使用的 9843,9061,9071,9308,9478Pd/Ag 导体浆料;与 BIRO×1400 配套使用的 9596,9885Pt/Au 导体浆料和 9791,9910Au 导体浆料;与 17 系电阻浆料配套使用的 6120,9061,9308Pd/Ag 导体浆料等。总之,在实际应用中必须根据产品要求选用适宜的厚膜电阻浆料,并根据使用经验和生产商的推荐意见选用与之相匹配的导体浆料,如需包封,还需选用适宜的包封介质浆料。

以金属粉或金属氧化物为功能相的电子浆料,对贵金属电子浆料而言其金属物质是 Pd、Ag、Ru、Pt 等金属粉或其氧化物或化合物(如钌酸盐 $Pb_2Ru_2O_6$、$Bi_2Ru_2O_7$ 等),贱金属电子浆料的金属物质则主要为 Cu、Ni 等。黏结相主要由 PbO、B_2O_3、SiO_2、Bi_2O_3 等硼硅酸铅系玻璃构成;有机载体常见的构成是以松油醇为溶剂,乙基纤维素为结合剂,卵磷脂为分散剂。改性剂的加入可以对电阻浆料的 *TCR* 等进行调整控制,在含 $Bi_2Ru_2O_7$(n 型半导体)的电阻浆料中掺入同型半导体氧化物(如 BeO、MgO、SrO、CeO_2、ThO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、WO_3 等)可使 *TCR* 向正偏移,掺入异型半导体氧化物(如 Cr_2O_3、FeO、CoO、NiO、Cu_2O、MoO_3、MnO_2 等)使电阻浆料 *TCR* 向负偏移。在钯银电阻浆料中掺入 Li^+、Sb^{3+} 等改性,可以解决由于钯、银膨胀系数高于陶瓷基片,使导电相产生应力而引起 *TCR* 不稳定的问题。

在电子浆料配制过程中,必须严格控制原材料的纯度、杂质含量和粉体特性(如比表面、相对密度、粒度、粒度分布和形貌);控制有机材料的黏度、颜色、透明度亦很重要。

用电子浆料制作厚膜电阻、导体等 HIC 重要单元时,选用的陶瓷基片必须符合厚膜电路使用要求;同时,要对丝网印刷、烧结、调阻等工艺进行严格的控制。

就电阻浆料、导体浆料而言,适用于多层工艺(含多层陶瓷工艺)的贱金属体系是当今元器件多层化和复合化、功能化、片式化的重要研究方向,贱金属和贵金属电子浆料体系将

并存发展。贵金属配方的开发和作为导体、电阻以外新的功能以及适于光刻工艺体系的开发和应用,将成为贵金属体系发展的必然趋势。

88.3.3 合金焊料

焊料是真空电子器件和微电子、光电子器件封接和封装不可缺少的重要结构材料,主要用于金属间的钎焊,金属与陶瓷和陶瓷异材封接。适用于真空电子器件的焊料就有数百种,常用几种焊料见表 88-22。

表 88-22 常用电真空焊料

名 称	成分/%	熔点/℃
纯 银	Ag99.99	960.5
无氧铜	Cu100	1083
金 镍	Au72.5Ni17.5	950
锗 铜	Ge12Ni0.25Cu87.75	890
金 铜	Au80Cu20	910
金银铜	Au20Ag60Cu20	835
银 铜	Ag50Cu50,Ag72Cu28	779,779
银锡铜	Ag59Cu31Sn10	602
钯银铜	Pd10Ag58Cu32	824
钯银铜	Pd15Ag65Cu20	850
钯银铜	Pd20Ag52Cu28	879
金 锡	AuSn20	280
金银锡	Au30Ag30Sn40	411
金 硅	Au98Si2	370

钯系焊料对基体金属侵蚀小,对钎焊薄细零件很有帮助。在各种温度下,钯的蒸气压比金、铜低,在焊料中引入钯,尤其在银铜焊料中引入,会降低蒸气压,同时其可塑性、填充性好,钎焊强度高。钯银铜焊料其流散浸润性、气密性均比 AuCu、AuNi 焊料好。

钯铜镍 Pd35Cu50Ni15 焊料,熔点 1171℃,主要用于磁控管阴极结构之焊接。钛银铜焊料为活性焊料,陶瓷不必预先金属化,用此焊料可实现金属 - 陶瓷间的封接。铟银铜焊料熔点较低 630℃,一般用于真空电子器件阶梯焊时的末次焊接用焊料,也可作真空电子器件的补焊焊料和封口焊料。

贵金属焊料大致可分为金基焊料、银基焊料和钯基焊料三大类,广泛应用于真空电子、微电子、激光和红外技术、电光源、高能物理、宇航、能源、汽车工业、化学工业、工业测量和医疗行业,主要用于低温金属化(小于 1300℃)的场合。特高温金属化(大于 1600℃)、高温金属化(1450~1600℃)、中温金属化的金属化浆料体系则主要由难熔金属 W、Mo 等构成,而陶瓷和金属的封接则多采用 Ti - Ag - Cu 活性金属法(大于 1073℃,真空,惰性气氛),35Au - 35Ni - Mo 金属法(大于 883℃真空或惰性气氛)。

对于非氧化物陶瓷(如 SiC、Si_3N_4、AlN、BN)主要仍以活性金属法为主。

88.3.4 厚膜应变电阻浆料

应变电阻的作用机理是影响厚膜电阻压阻变的主要因素有电阻结构、成分和方阻。隧道效应在厚膜电阻导电过程及对应变系数的影响方面起主要作用。方阻增大应变系数随之增大。电阻受到外力作用,导电体成分粒子间的距离发生变化引起阻值变化。电阻受压阻值下降,电阻受控阻值增大。在应变范围内电阻的相对变化是线性的。电阻变化具有弹性变形而不是永久变形,应变电阻重复性要求要好。

并非所有的电阻浆料都适于作应变电阻。为了制作高性能的应变片及压力传感器,必须有性能优良的浆料。电极浆料主要用 Ag - Pd、Au - Pt,为防止 Ag 的迁移,多使用 Au - Pt 电极。电阻材料为 RuO_2、$Bi_2Ru_2O_7$、$Pb_2Ru_2O_6$,有的还掺入部分 Au,导体粒子从 10^{-10}m 数量级到几十纳米,以增加片阻率灵敏度。

国外几种电阻的应变系数见表 88-23。除与浆料系统有关外,工艺条件对应变系数也有影响。

表 88-23 电阻的组成与 K 的关系

电阻系列	组 成	K	方阻值/kΩ·□$^{-1}$
DP1400	$Bi_2Ru_2O_7$	11 ~ 13.6	1 ~ 100
DP1800	$CdBiRu_2O_7$	17 ~ 18	10
DP1500	$CdBiRu_2O_7$	16	10 ~ 100
ESL3100	RuO_2	12 ~ 15.5	1 ~ 1000
ESL2900	RuO_2	9.8 ~ 13.8	1 ~ 100
EMCA5500	$RuO_2 + IrO_2$	4.7 ~ 5.1	10 ~ 100
ESL3980	RuO_2 + 钌酸盐	10 ~ 12	1
CERM910	RuO_2	5.2 ~ 7.3	1 ~ 10

厚膜应变电阻与其他材料应变特性比较见表 88-24。

表 88-24 不同材料的应变特性比较

材 料	K	TCR/℃$^{-1}$	$TCGF$/℃$^{-1}$	稳定性
金属线	2 ~ 5	$(20 \sim 4000) \times 10^{-6}$	$(20 \sim 100) \times 10^{-6}$	非常好
金属膜	2 ~ 5	$(20 \sim 4000) \times 10^{-6}$	$(20 \sim 100) \times 10^{-6}$	好
金属陶瓷	100	1000×10^{-6}		差
半导体	40 ~ 175	$(400 \sim 900) \times 10^{-6}$	$(200 \sim 5000) \times 10^{-6}$	好
厚膜电阻	10 ~ 15	100×10^{-6}	$< 500 \times 10^{-6}$	好

注:$TCGF$ 为应变系数的温度系数。

对 DuPont1400 系的试验结果表明,压变使电阻减小,拉应变电阻增大,整个施加应变的范围里,电阻的变化与应变呈线性关系。对 $Bi_2Ru_2O_7$、$Pb_2Ru_2O_7$、RuO_2、IrO_2、ESL3100 系的试验结果均表明:上述系列之应变系数均随片电阻率的减小而减小,应变敏性与导电微粒相有关。电阻率是温度和应变的函数,施加应变时,电阻率保持各项同性。

隧道效应可以定性表达为:

$$\rho \propto \exp(A\phi^{1/2}x) \tag{88-2}$$

式中 ρ——电阻率；

x——最邻近的导电微粒之间的距离；

ϕ——隧道势垒高度；

$$A = (2m)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{4\pi}{h}\right)$$

m——电子质量；

h——普朗克常数。

施加应力时，将改变最邻近导电微粒间的距离，致使电阻率发生变化，即：

$$\frac{\Delta\rho/\rho}{\Delta x/x} = A\phi^{\frac{1}{2}}x$$

由此可见，在拉应力下 x 增加，电阻率增加、电阻率变化率增加；反之，在压应力下，电阻率则减小。在同一电阻浆料体系中，片电阻增加相当于导体成分体积分数的减小，即导电微粒之间的平均距离 x 增大，因此片阻大相应的电阻应变系数也大。

厚膜浪涌电阻阻值较低，一般方阻为 0.1 ~ 100 Ω/□，阻值由 3 部分构成：

$$R_{总} = \sum R_1 + \sum R_2 + \sum R_3 \tag{88-3}$$

式中 R_1——金属导体电阻阻值；

R_2——半导体电阻阻值；

R_3——空隙电阻阻值。

浆料要求其方阻、*TCR* 均能满足使用要求。对 0.1 ~ 1.0 Ω/□，采用 Pd/Ag 体系；对 0.1 ~ 100 Ω/□，采用 $Bi_2Ru_2O_7$ 体系。在 Pd/Ag 电阻中，导电相增大，方阻减小；在导电相中 Pd 含量增大，方阻随之增大。在钌酸铋体系中导电相为钌酸铋，在合成钌酸铋时加入适量 Fe_2O_3、CuO、NiO、V_2O_5、MnO_2 可降低方阻及提高电性能，若在浆料中还加入 Ag、Pd、Pt、Au 超细贵金属粉，则可降低方阻、改变电性能，但加入太多，不仅增加了成本，还使 *TCR* 向正偏移。该类电阻浆料特别适于在需承受温度、振动、冲击（电、脉冲）、灰尘、水、油污、盐雾、废气、瞬时高压、火花等严酷和复杂环境应用。

88.3.5 片式器件

88.3.5.1 片式电阻

片式电阻小型化是当前的重要趋势，小型片阻对电阻浆料性能的要求日益提高。片式电阻器小型化增大了制造工艺的敏感性。片式电阻耐电压特性与电阻浆料、电极浆料和调阻工艺有重要的相关作用。导电相颗粒越细，其在电阻膜中分散度越好，所占的体积分数就愈大，这就保证了电压在电阻膜内的分布越均匀。在钯银导体浆料中，钯含量越高，对电阻的耐压特性影响越小。使用 Au 导体，则几乎没有影响。在激光调阻过程中，如切槽边缘产生裂缝和切槽顶端未切槽的部分电流集中等，会严重影响电阻膜耐压特性，尤其是短时过负荷特性。

片式电阻所用的电子浆料必须匹配，包括一次导体、电阻浆料、一次包封玻璃介质浆料、二次包封玻璃介质浆料、标志玻璃浆料、二次导体浆料。一次导体浆料、二次导体浆料一般用 Ag 导体，电阻浆料则多以 $Pt_2Ru_2O_6$、RuO_2、Ag - Pd 等导电相。一般说来，随着片式电阻

的小型化发展,要求电阻浆料具有如下特点:

(1)电阻值散差小;

(2)$HTCR - CTCR \leqslant 50 \times 10^{-6}/℃$;

(3)可用 100 mm/s 高速激光调阻;

(4) 烧成膜厚度 6 ~ 9 μm,性能优异;

(5) 与端电极反应小,适于 0.3 mm × 0.3 mm 的小型化产品;

(6) 阻值随工艺的变化程度小。

88.3.5.2 多层片式电感

非绕线式片式电感即多层片式电感(MLCI)3216 型于 1980 年诞生于日本 TDK 公司,目前已形成了 2125、2012、1608、1005 等多种规格。片式电感是适应当前电子产品从插装向安装、从模拟电路向高速数字电路、从固定向移动转化而飞速发展的片式元件。同片阻、片容一样,片式电感已广泛用于寻呼、移动通讯、无绳电话、局域移动通讯(如"小灵通"业务)、彩电机芯、便携电脑、软/硬盘驱动器、程控交换机、开关电源、混合等领域。片式电感的制造方法很多,日本 TDK 株式会社、美国 AEM 公司等已具有相当成熟的技术,并形成了较大规模的产量。中国在片式电感的研究和生产还处于起步阶段。

在片式电感中,所用的电子浆料主要有 Ag、Pd - Ag、Ni - Ag 导体浆料等。

88.3.5.3 片式微波介质陶瓷器件

微波介质陶瓷主要用于移动电话、PCN/PCS(个人通信网络/个人通信系统)、GPS(全球定位系统)、卫星通信、雷达设备和基站。近年来,中国的通信产业发展迅速,手机用户从1000万部到突破 1 亿部只用了不到 4 年的时间,目前仍以 25% 的速度增长,固定电话增至 1.55 亿部、网络用户达到 3000 万个。国内外元器件供应商十分看好围绕移动通信等行业的基础元器件市场,在移动或固定通信设备和系统中,片阻、片容、片感、厚膜电路及敏感陶瓷元件已得到广泛应用。微波介质器件、声表面波器件、多层 LC 滤波器以及近年出现的膜腔声波振荡等都已经或者欲瞄准未来的移动通信。微波介质陶瓷器件已在当前的手机等领域获得极大应用,主要用于带通滤波器、双工器。声表面波器件销量从全球范围看略高于微波介质器件。多层 LC 滤波器突出的优点是体积小,如 1.9G 规格的滤波器体积仅为 3.2 mm × 2.5 mm × 1.6 mm。已商品化的微波介质陶瓷器件、声表面波器件、多层 LC 滤波器所用的电子浆料为分子银浆、氧化银浆、Pt、Pd、Ag - Pd 等导体浆料。

88.3.6 贵金属在高温超导体中的应用

贵金属铂对铊系、铋系、钇系高温超导体有改性作用。在铊系超导体中掺入适量 Pt,可使居里温区变窄;在铋系中掺入适量铂,有利于 2212 相向 2223 相的转变,且能诱导晶粒择优取向;在 $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ 中掺入适量 Pt,有利于超导相的形成,在一定程度上可以提高超导体的临界电流密度。贵金属以 $(NH_4)_2PtCl_4$ 的形式加入,铂加入量(质量分数)小于 0.006% 对 T_c 影响不显著,当进一步增加时,会导致 T_c 显著降低。在一定范围内 Pt 的掺入对 T_c 影响不大,但即使是少量 Pt 的加入也会使磁化强度显著提高,而过量 Pt 掺入反而使磁化强度降低。

贵金属包括 Pt 是化学工业中常用的催化剂。在高温下吸附氧气和氢气,低温下又释放出来,因此常用作气体载体。在 Y 系超导粉料中添加 $(NH_4)_2PtCl_4$,高温下分解为高活性的

金属铂，均匀、高度地分散在 $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ 中，由于其高温吸附、低温解吸作用，铂可从大气中吸附氧形成较高的氧浓度，在 $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ 中形成时，能及时释放氧补充钇系中的氧。在超导体中氧含量及其有序度是影响 Y 系超导体临界温度的重要因素，少量 Pt 对超导体晶体结构不会产生多大影响，对氧含量及有序度影响不大，因而对 T_c 影响不大。但是，Pt 含量较大时，晶胞正交扭曲度变化较大，Pt 会出现在晶界中，这样不利于超导相的形成。少量 Pt 的加入可能会提高超导相的含量，因而对磁化强度的改善有益。

88.4 贵金属在着色和掺杂玻璃中的应用

88.4.1 金属胶体着色玻璃

金属胶体着色玻璃又称宝石红玻璃，主要是 $K_2O-CaO-SiO_2$、$K_2O-PbO-SiO_2$ 系的底玻璃为基础，后过渡到 $K_2O-PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系统，之后又以 Sb_2O_3 全部取代 PbO。底玻璃的发展主要是考虑熔制和加工性能。在这些体系中，加入贵金属盐如 $AgNO_3$、$AuCl_3$，酒石酸盐如酒石酸氢钾，$SnCl_2$、Sb_2O_3 还原剂，熔融后仍为无色或轻度显色的玻璃。掺银玻璃经热处理后，呈黄色至棕黄色，主要用于艺术玻璃、镶色玻璃。

对于掺 Au、Ag、Pd、Pt 等的金属胶体着色玻璃，其成色过程与金属胶体的析出和长大过程有关。金红玻璃成色只需加热玻璃进行热还原即可，而掺银玻璃成色，需要在熔体中加入酒石酸盐、草酸盐等作还原剂，当然 Sb_2O_3 在熔体高温下转变为 Sb_2O_5 亦具有同等作用。较高的 Sb_2O_3 含量能确保贵金属离子全部还原成金属或确保贵金属以胶体形式析出。胶体着色玻璃的颜色主要归因于胶体的特定吸收。

玻璃胶体着色在工艺玻璃制品中已得到广泛应用，随着研究的深入会在光学领域得到推广和应用。除此之外，着色玻璃另一个重要门类就是玻璃表面的着色。表面着色目的就是为遮光，在玻璃仪器表面产生一层棕色的银宝石玻璃。常用的方法就是银胶体着色法即银染法。在银染法中采用的着色剂为“银染液”。它由硝酸盐、高黏土、黏土及硫化物构成，将这些物质构成的含水浆料涂于玻璃表面，在还原气氛下处理，在热处理过程中硝酸银与玻璃组分中的离子（主要是碱金属离子）进行交换，与此同时 CO 还原气氛使银离子还原，形成银胶体。硫化物则起着热处理过程中银离子扩散促进剂的作用。

88.4.2 光色硼硅酸盐玻璃

光色玻璃能可逆变色，适于多种用途。光色玻璃底玻璃为硼硅酸盐玻璃，在熔体中加入卤化银，在冷却时或者玻璃热处理中形成卤化银胶体粒子，玻璃为无色透明或乳白色取决于粒子尺寸大小。

典型的光色玻璃见表 88-25。

表 88-25 掺卤化银光色硼硅酸盐玻璃及其光谱灵敏度

玻璃组分	质量分数/%
SiO_2	40～76
B_2O_3	4～26
Al_2O_3	4～26

续表 88-25

玻璃组分	质量分数/%
Li_2O	2 ~ 8
Na_2O	4 ~ 5
K_2O	6 ~ 20
Rb_2O	8 ~ 25
Cs_2O	10 ~ 3
卤化银(AgX)	0.2 ~ 0.70(透明),0.8 ~ 1.5(乳白)
卤素	0.2 ~ 0.4
光敏剂 Au、Sn、Cu	0.005 ~ 0.5
光谱灵敏段	掺 AgCl,300 ~ 400 nm;掺 AgBr,300 ~ 500 nm;掺 AgI 300 ~ 600 nm

光色玻璃具有褪色效应,即所谓变暗和复明现象。当光色玻璃受光照时同时进行着 3 个过程:(1)变暗或形成色心;(2)光漂白;(3)热漂白。

形成一定尺寸的卤化银晶体不一定是光色效应的必要条件,但是析出卤化银以分子般大小分布于玻璃状微相中时,反而可达到最大的变暗复明速度。

光色玻璃受光照时:$Ag^+ + Cl^- \underline{光照} Ag + \frac{1}{2}Cl_2$;若加入铜光敏剂,则有反应:$Ag^+ + Cu^+ \underline{光照} Ag + Cu^{2+}$。

在硼硅酸盐玻璃中掺钼酸银 - 钨酸盐银,可以避免掺卤化银光色玻璃中灵敏度过高时,玻璃变暗度与光强度不成正比的问题。该类光色玻璃最大的特点是光色效果与光强度完全成正比。

88.4.3 防辐射玻璃和耐辐射玻璃

防辐射玻璃和耐辐射玻璃主要由高铅玻璃构成。高铅有利于玻璃密度的提高,其防护作用除与玻璃密度有关外,还与玻璃厚度相关。

X 射线和 γ 射线对玻璃结构会造成严重破坏,释放电子到化学键断开,外观上表现为从黄色到深棕色的变色效应。若防辐射玻璃对这种变色效应不稳定,玻璃在短时间内就变成深棕色,不透明甚至不能使用。

玻璃熔体中加入 CeO_2,可取得抵抗受照变色的稳定效果,即:

$$Ce^{3+} \underline{光照} Ce^{4+} + e$$

$$Ag^+ + e \longrightarrow Ag$$

Ce^{3+} 与 Ag^+ 共同决定玻璃的光敏性;而 Ce^{4+} 在防辐射玻璃中则起电子阱的作用,从而对玻璃抵抗受照变色起到稳定作用。即:

$$Ce^{4+} + e \longrightarrow Ce^{3+}$$

88.5 贵金属在敏感陶瓷中的应用

88.5.1 气体敏感陶瓷

气体敏感陶瓷(如 SnO_2、ZnO)为半导体金属氧化物陶瓷,其电导率对还原性气体极为

敏感。这种依存性和敏感性是由于半导体陶瓷表面吸附的气体分子和半导体晶粒间的电子交换面产生的。究竟是电子给予体(施主)还是电子接受体(受体)取决于半导体晶粒和吸附分子的电子化学势(费米能级)的高低。

气体敏感功能是通过气体分子在固体表面的吸附和解吸来实现的。气敏陶瓷重点研究的是诸如选择性和灵敏度的问题。典型的传感器材料见表88-26。

表88-26　各种传感器材料和被检气体

传感材料	检出气体	使用温度/℃
ZnO 薄膜	还原性和氧化性气体(H_2,O_2,C_2H_4,C_3H_6等)	400~500
ZnO + Pt 催化剂	可燃气(C_2H_6,C_3H_8,$n-C_4H_{10}$等)	400~500
ZnO + Pd 催化剂	可燃气(H_2,CO)	400~500
WO_3 + Pt 催化剂	还原性气体(H_2)	200~300

在气敏元件中,贵金属 Pt、Pd 等主要用作催化剂,以改善气敏元件的性能。在 SnO_2 气敏陶瓷中,Pt 丝作为电极,对实现稳定传感具有重要作用。SnO_2 等气敏元件通常是在 SnO_2 中添加贵金属 Pt、Pd 等催化剂制成的,由于活性氧吸附,因而形成高势垒。可燃气体消耗了吸附氧,使元件电阻减少,作为增感(使灵敏度提高)剂添加的 Pt、Pd 本身是很强的氧化性催化剂,促使 C—H 键断裂。在 Zn 中添加 Pt 催化剂,对异丁烷和丙烷的灵敏度就提高,对 CO、H_2 和烟的灵敏度就低。添加 Pd 催化剂其效果则正相反,在 $\alpha-Fe_2O_3$ 多孔敏感陶瓷中掺钯,可以提高其对 H_2 的敏感性。

88.5.2　氧气传感器

贵金属电极还广泛用于 ZrO_2 氧气传感器。传感器的主要元件为 U 型管状氧气检测元件。该元件由氧离子型导体 Y-PSZ(Y 添加部分稳定 ZrO_2)的两侧附加电极,在接触汽车尾气的外侧电极上,形成一层或两层以上多孔陶瓷电极保护厚膜构成。传感器头部内侧,有一层 PTFE 聚合物材料制作的憎水性多孔性过滤器,具有通气防水的功能,内侧电极与大气连通但与水分隔绝。插入元件内侧的加热器是为了保持元件检测部位处于 300℃ 以上的工作领域,达到传感器性能稳定化的要求。此外,元件检测部位由两层圆筒状金属罩套住,以防止尾气直接接触元件,保护其不被尾气中玻璃质等有毒物质和水分粘结上,并防止元件急剧升降温所受的热冲击。

检测元件的工作原理见图88-1。ZrO_2 陶瓷固体电解质在 300℃ 以上的高温时即变为氧离子型导体,此时外侧电极接触尾气,内侧电极接触大气,从而产生内外面氧气浓度差,按 Nernst 公式:

$$E = (RT/4F)\ln\{p'_{O_2(内)}/p_{O_2(外)}\} \tag{88-4}$$

式中　E——传感器电位差;

R——气体常数;

T——绝对温度;

F——法拉第常数;

p'_{O_2},p_{O_2}——内、外氧气分压。

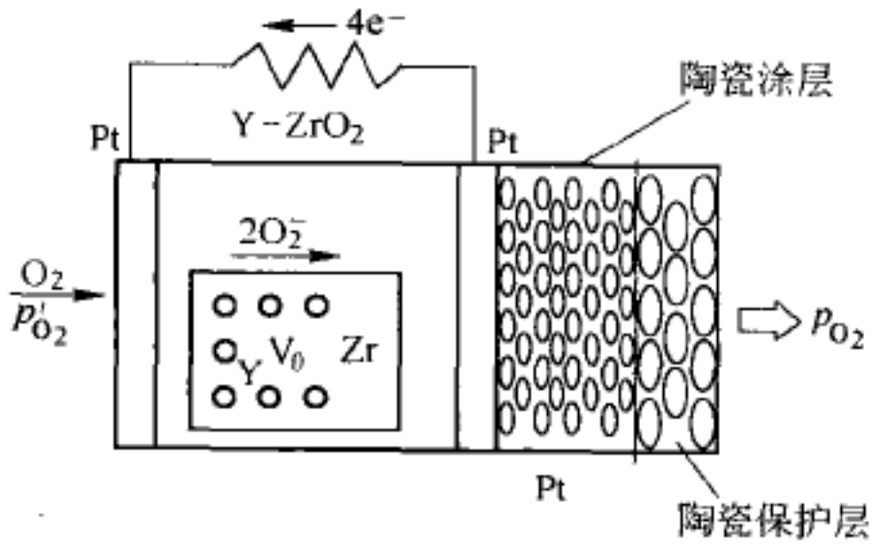


图 88-1 氧气传感器的工作原理

大气侧电极反应(正极):$2O_2 + 4e \longrightarrow 2O_2^{2-}$

排气侧电极反应(负极):$2O_2^{2-} \longrightarrow 2O_2 + 4e$

三相交界上:$CO, HC + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

在浓混合气燃烧时,尾气中的残存氧气,在外侧电极表面附近,通过 Pt 的催化作用,与 CO 和碳氢化合物(HC)反应达到化学平衡。在理论空燃比(约 14:6)附近,氧分压在发生指数级变化,引起电位差正变化。E 大则燃料过剩,E 小则空气过剩。燃料过剩状态与空气过剩状态变化应答越快,对空燃比偏差调整就越快。

浓差电池是氧敏感传感器一种典型结构,除此以外还有其他结构形式,如 Pt/TiO_2 厚膜氧敏传感器,适于作氧传感器的金属氧化物材料目前有 SnO_2、PbO、CoO、CeO_2、$LaNiO_3$、ThO_2、Cr_2O_3、TiO_2 等。Pt/TiO_2 厚膜氧敏感传感器制作过程的关键在于 TiO_2 膜层的制备和催化处理。目前,有多种途径和方法可以采用。TiO_2 膜层可以利用传统的厚膜浆料及工艺进行,也可以采用其他方法如醇盐水解溶胶凝胶法(Sol－Gel)制取 TiO_2 金红石相微粉,也可以利用 Sol－Gel 法在陶瓷基片直接成膜,经热处理得到所需结构的膜层。Ti 的金属醇盐的重要反应过程为:

$$Ti(OC_4H_9)_4 + H_2O \longrightarrow Ti(OC_4H_9)_3(OH) + C_4H_9OH(\text{水解})$$

$$Ti(OC_4H_9)_4 + Ti(OC_4H_9)_3(OH) \longrightarrow Ti_2O(OC_4H_9)_6 + C_4H_9OH(\text{缩合})$$

$$Ti(OC_4H_9)_3(OH) + Ti(OC_4H_9)_3(OH) \longrightarrow Ti_2O(OC_4H_9)_6 + H_2O(\text{缩合})$$

适宜的反应温度为 80℃,当乳状物的量可再增加时,表明反应已进行完毕。停止加热,静置片刻,加入少量乙醇,使乳状物和液态有机物分离。经烘干于 1000℃左右处理 TiO_2(金红石)就形成了,经球磨处理后得到微粉,将其与有机载体混合制成 TiO_2 厚膜浆料,制作过程与厚膜工艺相同。贵金属 Pt 催化剂有多种引入方式:一种方法是将 TiO_2 粉体在铂的盐溶液或酸液中浸泡 12 h,干燥成形再进行烧结,使 Pt 附着在 TiO_2 晶粒表面;另一种方法是将整个 TiO_2 厚膜元件浸入一定浓度的 $PtCl_4$ 溶液中,24 h 后取出,于 100℃下干燥,再于 600℃下处理 2 h,使 $PtCl_4$ 完全分解即可得到掺 Pt 的 TiO_2 厚膜氧敏元件。该元件的最佳工作温区 200～400℃,比 ZrO_2 氧传感器最佳工作温度(800℃)低许多。在更高温度下,元件灵敏度 β 值大幅下降。

88.5.3 湿度传感器

镁尖晶石 $MgCr_2O_4 - TiO_2$ 系多孔陶瓷(MCT),在 200℃以下时,由于吸附、脱附水蒸气,使电阻发生明显变化。尤其在含有少量水蒸气的气氛中,单分子化学吸附导致羟基

的形成，在该过程中，引起了氧化反应（$Cr^{3+} \rightarrow Cr^{4+}$），易于生成物理吸附时质子传导的 H^+，结果 H^+ 以跳动方式从一点迁移到另一点。这种陶瓷在高温状态下，经受热循环几乎不引起结构变化。利用这种陶瓷的热稳定性，通过加热器加热，清除陶瓷中出现的污染，由于采用了加热清洗，因而在其他有机物蒸气、尘埃、结露等极其恶劣的条件下，能够保证其长期可靠性。贵金属化合物 RuO_2 为湿度传感器的电极材料，它可作为检测气体时的加热源，还可作为加热清洗时的加热器。而丝（直径）则用作湿敏陶瓷的引线材料，起着非常重要的作用。

88.5.4 热敏陶瓷

88.5.4.1 负温度系数热敏电阻（NTCR）

在高温热敏电阻如 $Mg(Al_{0.3}Cr_{0.5}Fe_{0.2})_2O_4$ 中，600 ~ 1000℃ 温度范围中的 β 常数高达 14000 K，线膨胀系数为 8.6×10^{-6}/℃（600℃）与用作电极的丝（直径 ϕ0.15 mm）线膨胀系数 10.5×10^{-6}/℃ 十分接近。

NTCR 热敏电阻的电极一般采用银电极或铂电极。由于 NTCR 热敏材料为 P 型半导体，因此可与银、铂等形成良好的欧姆接触。制备电极多采用印刷或涂敷电极浆料、高温烧渗，对于珠状 NTCR，电极采用细铂丝，在两根铂丝之间隔一定距离点上热敏浆料，高温烧成后封装于玻璃管中。

块体型材料构成的常规 NTCR 的线性度较差。为了实现线性化，常采用电路补偿法，将 NTCR 与普通电阻并联，这可在一定温度范围内使阻温特性呈线性，但线性化温区较窄。若要进一步扩大线性化温区，则需要一个复杂的线性网络去实现。利用热敏基相如 $MnCo_2O_4$ 和 $CoMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$、硼硅酸盐玻璃与贵金属导电相 RuO_2 制成厚膜 NTCR 浆料，通过厚膜工艺可以制造线性 NTCR。RuO_2 起着调整 NTCR 值和 β 值的作用。随 RuO_2 含量增大，阻值和 β 值降低。当 RuO_2 太少时，线性温度范围窄；当 RuO_2 过多时，线性化温度范围增大，但电阻温度系数 α_K 减少，且线性灵敏度 s 减少。RuO_2 加入量以 6% ~10% 为宜。

88.5.4.2 正温度系数热敏电阻（PTCR）

PTCR 与 NTCR 不同，PTCR 瓷体为 n 型半导体，因此金属与半导体接触首先面临的是欧姆接触。若不考虑表面态等因素，则主要取决于半导体的功函数 ϕ_s 与金属的功函数 ϕ_m。

当 $\phi_m < \phi_s$ 时，金属的费米能级高于半导体的费米能级，金属与半导体接触，电子由金属流向半导体，接触面上形成由金属指向半导体的内电场，由于半导体表面带负电，使能带在金属界面向下弯曲，可形成界面势垒，这种情况金属和半导体的接触为欧姆接触。

为了实现欧姆接触，原则上应选择功函数比半导体瓷功函数小的金属作电极，当然是否能形成良好的欧姆接触还与半导体瓷表面的电子状态及电极形成工艺等因素有关。Ni 的功函数约为 4.5 ~5.2 eV 可以形成欧姆接触，但贵金属如 Ag 其功函数为 4.2 ~4.5 eV 低于 Ni，从理论上应当形成欧姆接触，但实际上难以形成，这与 PTCR 的表面态有关。由于 n 型半导体陶瓷表面的电子产生极化作用，由物理吸附转化为化学吸附。由于电子被束缚，表面载流子浓度减少，在半导体表层形成了正空间电荷区，形成了高阻层。为了实现金属与 n 型

半导体瓷的欧姆接触必须破坏半导体瓷表面的氧化吸附层。In – Ga 电极具有较高的氧化势,可夺取半导体瓷表面的化学吸附氧,因而是优良的 n 型半导体瓷欧姆接触电极。化学镀镍是 PTCR 生产中广泛使用的欧姆电极形成方法。采用此种方法经清洗的样品置于 $SnCl_2$ 酒精溶液中敏化,再于 $PdCl_2$ 溶液中活化形成贵金属 Pd 层,然后浸入 $Ca(H_2PO_3)_2$ 中还原,之后浸入镀镍溶液中镀镍,经清洗和热处理就可以形成良好的欧姆接触。此方法化学镀 Cu、电镀 Ni、Cu、Au、Ir、Ag,并经适当的热处理均可获得良好的欧姆接触。

采用熔点较低的金属(如 Al、Sn、Zn、Cu – Zn、Cu 等)喷涂,控制压缩空气的氧含量及压缩空气的气压、熔射距离,可避免气氛对 PTCR 电性能的影响并形成良好的欧姆接触。这种方法已在高温的 PTCR 生产中得到采用。

在研究和工业领域,烧渗 Ag 电极法应用也非常广泛。但是,必须在电极浆料中引入强还原剂(如 Zn、Sn、Sb、In、Cd 等)贱金属粉,也可引入 Ti 及 Zn – Sb 合金,它们与表层氧结合,可以有效地破坏氧化高阻层,消除表面空间电荷层,获得理想的欧姆接触。欧姆接触银浆配方通常含少量 Bi_2O_3 或 Pb_3O_4 的硼硅酸盐玻璃,主要是为了提高电极在瓷体上的附着强度,并降低烧渗温度。

在实际应用中,欧姆接触电极是必须的,但基于种种考虑适当制作表层电极,通常大量的 PTCR 产品采取双电极结构。例如:在底层欧姆接触电极上涂敷用有机结合剂调和的石墨或炭黑,加热硬化后可形成耐腐蚀的电极;在底层电极的基础上,通过烧渗表层电极,可以得到抗氧化等性能较好同时可焊性好的 PTCR 产品。目前,也有一次性银浆面世,该银浆可以实现常规底层欧姆接触电极和表层防护性及满足某种应用需要的表层电极的双层结构电极所要求的功能,但仅停留在研制阶段,尚未真正商品化。

除在敏感材料中大量使用贵金属作电极材料以外,在陶瓷其他领域如压电薄膜 ZnO/镍铬恒弹性合金复合音叉滤波器等,也大量使用贵金属(如 Au)作电极材料。

贵金属 Pt、Au、Ag 等还可作 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)全固态燃料电池的阳极和阴极,但其具有如下特点:

(1) 膨胀系数比等固体电解质大,电极层易于剥离,近年来有被 Ni – YSZ 金属陶瓷取代的趋势。而作为阴极材料也正被含稀土元素的 ABO_3 钙钛矿材料取代。

(2) 贵金属电极成本高,高温易挥发。

88.6 贵金属在陶瓷催化剂及器件中的应用

88.6.1 陶瓷催化剂

氧化物的催化作用大致可分为两种,即氧化还原反应的催化作用和酸碱反应的催化作用。酸碱催化剂的化合价稳定,因而活性点的状态更明显。这些活性点与氧化物的化学结构有关,典型的固体酸催化剂有沸石,大量用于接触分解反应、重整反应等。

用于氧化还原反应的过渡金属氧化物对于 H_2、CO、SO_3、NH_3、烯烃、芳香烃、乙醇等的完全氧化和部分氧化反应起催化作用。金属氧化物种类不同,其活性差别很大,但其氧化活性顺序几乎不受被氧化物(还原物)种类之影响。其中,氧化铂、氧化钯等贵金属在所有氧化反应中活性都有很高,氧化钴、MnO_2、Fe_2O_3、NiO 活性居中,TiO_2、Al_2O_3 等几乎没有活性。氧化物的催化作用见表 88–27。

表 88-27 氧化物的催化作用

催化作用及特性	氧化还原	酸 碱
催化反应	加氧、氢化(加氢)作用,脱氢,氧化脱氢,脱氢环化	裂化,聚合,异构化,脱水,水合,烷基取代,歧化
催化作用	氧、氢原子迁移,电子传递	质子传递,电子对传递
催化剂	过渡金属氧化物	典型元素氧化物(Si,Al,Mg,Ca,Sr)
特 性	多化合价(化合价可变性),半导体,氧化物的组成随周围气氛而变,吸附氧	单化合价(化合价稳定),绝缘体,稳定的氧化物,表面羟基

对于催化剂,要重视 SIMI(Strong Metal – Support Interaction)即金属 – 载体相互作用。例如:在 Ni – α – Al_2O_3催化剂中加入少量 TiO_2,就加剧了镍与 Al_2O_3的相互作用,抑制了金属粒子的移动,从而保持了高分散性;加入 ZrO_2,相互作用减弱,分散状态恶化,不能保持高分散状态。尤其是在 TiO_2上的金属,显示出强 SMSI 效应。在 TiO_2上负载 Pt、Ag、Rh 等金属的催化剂,在室温下吸附氢和一氧化碳,催化剂经氢还原处理后发生很大变化。200℃下低温还原,H/M 和 CO/M 值为 0.5 ~ 1,金属粒子呈分散状态,而在 500℃高温还原,吸附量就显著减少。如果再经 400℃氧化处理和 200℃下氢还原处理就能恢复原值。经低高温还原,铂粒子大小几乎不变,可以认为高温下氢和 CO 吸附量减少是金属粒子氧化物载体相互作用的结果。

催化反应中,引人注目的单个碳原子化合物领域,也在研究 SMSI 效应。Ni – TiO_2和 Ru – TiO_2催化剂与 SiO_2、Al_2O_3为载体的催化剂相比,甲烷的生成量少,而是进行连锁成长,易于生成碳链长的碳氢化合物。

表层负载金属催化剂具有许多优点。通常在表面反应速度快而可忽略反应物细孔内扩散和吸附平衡的影响时,可以认为在催化剂粒子外表面引起催化反应,细孔内部的催化剂成分对反应几乎没有影响。因此,使活性成分负载于氧化物载体粒子的外表面的表层负载金属催化剂是经济的。用高活性的催化剂抑制不希望产生的逐次反应进行时,金属成分的回收量(从废催化剂中回收)也比较高。因此,对于氧化物载体,正在开发各种表层负载法。

一般情况下,负载金属催化剂是在 $x \sim 10$ mm 大小的陶瓷系载体上负载活性物质(金属)。采用浸渍法是控制活性物质分布,调制使用寿命长的催化剂的重要方法。在 Pt – Al_2O_3催化剂调制过程中,如改变氯铂酸浸渍液中柠檬酸的添加量,就可获得蛋壳型(A)、蛋白型(B)、蛋黄型(C)3 种分布。在使用加氢汽油时,蛋白型耐久性最佳。为了防止因除去外表面层的中毒物质、振动磨损引起贵金属剥离而添加有机盐的方法即内层负载法,常用于汽车排气处理用催化剂的调制。

溴铂酸水溶液与氧化铝表面反应性高,在 500℃下进行热分解,在 pH 值为 2.7 时使铂负载于载体,然后在共存氟酸的 $PdCl_2$中负载,这样就可获得铂负载于表层、钯负载于内层的催化剂。这种组合催化剂(Pt/Pd)的耐铅、硫、磷中毒及耐热性均比二组分表层负载催化剂(Pt – Pd)、逆层状负载(Pd/Pt)、铂或钯单一金属表层催化剂优越。

在防止大气污染中,正在使用氧化活性高的 Pt – Al_2O_3催化剂。在预热至 150 ~ 300℃的负载于粒状或蜂窝状载体的催化剂上,使恶臭的可燃有机物和空气中的氧发生反应,产生水与 CO_2。同火焰直接燃烧法相比,此种接触氧化方式脱臭法,具有燃料消耗少之优点。可广泛应用于化工、印刷、喷涂、树脂加工、食品、养殖等。

在汽车催化装置中，排出的气体以 CO、CH 为主时，主要使用氧化催化剂。如果还有 NO_x，那么通常采用能同时净化三者的理论 A/F（空燃比）值附近作用的三元催化剂。这种汽车排气用催化剂与以往化学装置中使用的催化剂不同，它是在非常严格的反应条件下进行的。它能适应时刻变化的很宽的温度范围，且反应成分的浓度变化时仍能保持高的活性，耐铅中毒、硫中毒、润滑油中毒等。活性金属不熔结，机械强度较高，耐热冲击，耐久性好，主活性成分在铂系金属上，具有氧化物系载体的性能。

氧化能力强的 Pd 催化剂（负载于载体）或再加铂（对碳氢化合物吸附力强）的 Pt - Pd 合金催化剂（负载于载体）可作氧化催化剂，Rh - Pt 催化剂（负载于载体）可用作三元催化剂。铑对 NO_x 吸附力强，如再添加对碳氢化合物吸附力强的铂，就可显著地提高对 NO_x 的净化能力。此外，铑对 NO_x、N_2 的选择性比钯、铂对 NO_x、N_2 的选择性高，且铑具有防止熔结的功能，因而使用寿命长。

贵金属氧化物催化剂通过接触燃烧法净化混合气，是解决日益严重污染的重要途径之一。接触燃烧法是将燃料和空气的混合气送入催化剂层，利用催化剂的氧化促进作用，在催化剂表面的无焰燃烧。其具有如下特征：

（1）可在低温时进行完全燃烧。各种有机物的催化剂氧化开始温度比无催化剂的点火温度低很多，就可进行完全氧化反应。

（2）生成微量的热 NO_x。

（3）燃烧效率高，燃烧速度非常快，是几乎没有 CO 和未燃物质的完全燃烧，同时能够减少空气过剩率，因而可减少伴随排出气体的热量损耗。

（4）可在很宽的 A/F 比范围实现完全燃烧，且由于是无焰燃烧，因而不会引起局部高温。

（5）可以减小燃烧器的体积。

在国外一种称为铂克爱尔的小型便携式取暖设备就是一种使汽油气化后在 150 ~ 200℃ 低温时在铂催化剂上进行无焰燃烧的实例。在欧美，铂 - 氧化铝纤维催化剂的接触燃烧方式的液化天然气炉，如果采用钯 - 铂 - Al_2O_3 纤维则活性更高、寿命更长。

脱臭装置用的催化剂有 Pt - Al_2O_3、Pt - Ni - Al_2O_3、Fe_2O_3 - Al_2O_3 等。汽车排气处理用催化剂，是使 Pt、Pd 等贵金属负载于氧化铝等载体上形成的，其形状为球形（直径 2 ~ 6 mm）、蜂窝状、交叉状等。

现在正在开发的耐 1500℃ 高温的催化剂，主要用于大型锅炉、飞机喷气发动机、汽车发电燃气轮机的催化剂。该催化剂仍由载体和活性成分构成。载体的作用有：(1) 增大负载于载体上的活性金属或金属或氧化物的表面积；(2) 防止烧结降低活性表面积。载体陶瓷主要有氧化铝、莫来石、碳化硅、氮化硅、氧化锆等。在陶瓷载体上负载铂后就可用作催化剂，根据燃料与空气的混合比及预热温度，能在 1000 ~ 1500℃ 范围内自由调节燃烧温度。

88.6.2 多层陶瓷器件

多层陶瓷器件种类繁多，如多层陶瓷电容器、多层压电陶瓷变压器、多层压电陶瓷滤波器、多层压敏陶瓷变阻器和多层热敏陶瓷电阻器等。多层陶瓷工艺通常指的就是多层陶瓷器件典型的工艺，主要包括成型、切片、内电极及表层电极丝网印刷、迭层与层压、排胶、共烧

等工序,有的器件还需要制作端电极。共烧技术是多层陶瓷工艺中最基础和最重要的关键技术,它要求陶瓷层与金属层膨胀系数相匹配、烧结温度范围相近,相匹配的致密化行为和理化相容性好。因为如果陶瓷/金属的共烧行为不匹配,将会产生各种缺陷(如分层、裂纹、剥离、针孔和翘曲等),对多层元器件的电性能、热性能、机械性能以及长期可靠性产生不良的影响。

一般情况下,根据多层共烧陶瓷的材料种类、烧成温度范围高低,可选用从难熔金属、贵金属到贱金属为基的导体金属体系。为了改善陶瓷 - 金属的相容性,可加入适量的陶瓷粉体改性剂。在 HTCC(高温共烧多层陶瓷)中一般加入适量的 Al_2O_3 粉和 Y_2O_3 改性剂,它有助于改善陶瓷与 Mo - Mn 或 W - Mn 等金属化体系的共烧行为。多层电子陶瓷器件一般为中低温或低温共烧体系,通过在金属化浆料加入适量同种功能相的陶瓷粉末或结构、组分相近的陶瓷粉末,有利于调整陶瓷金属的致密化行为、增加界面亲和力和改善界面微观结构,使界面相容性和结合强度得到增强。但是,如果陶瓷添加剂种类和加入量选择不对,则会恶化多层共烧陶瓷的性能,增大金属化浆料的方阻和互连、导通电阻,或者引起导体损耗的增大。调整致密化行为的另一个有效方法是在金属化浆料中掺一定量的金属有机化合物。这种金属有机化合物与烧结进程中产生游离金属的金属有机化合物不同,在烧结过程中产生的是金属氧化物,可以阻止或延缓金属的致密化,而游离金属则会加速和促进致密化。因此,只要选择得当、工艺控制合理就可以降低或提高金属的致密化程度,改善金属与陶瓷的共烧行为。

中低温或低温共烧陶瓷元器件一般选用贵金属为基的电子浆料体系,尤以含 Ag 的电子浆料为多。片式电感(MLCI)及相关的片式软磁元件、片式滤波器(MLCF)、片式天线等片式元器件向更小型化(如外形)、轻量化、多层化、复合化和集成化方向发展,是当今陶瓷基础元器件发展的趋势。多层功能组件是将片容、片感、片阻、片式传感器通过共烧集成,这些技术与 IC“电路集成”技术(即高密度封装和 MCM 技术)的结合,代表当今电子浆料、焊料、引线框架材料、陶瓷元器件技术、微电子技术和光电集成电路(OEIC)的发展已经进入了一个新的时期。

为了实现多层化和集成化等目标,降低各类功能陶瓷材料的烧结温度,研究和开发与之相适应的贵金属和贱金属电子浆料已经成为多层器件领域的技术焦点和热点。

MLCC 的端头电极如果仅仅是一层 Ag,那么在 SMT 工艺过程经不起高温焊料的热浸蚀,会造成容量变化或开路,用纯 Pd 作端电极,化学稳定性和抗蚀能力得到增强,但成本太高。采用三层膜结构即以银浆为端电极的底层(25 ~ 50 μm),底层上再制作镍阻挡层(4 ~ 6 μm),表层为锡铅层(4 ~ 6 μm),就可以大大提高 MLCC 的可靠性。对于片式电阻,为了提高端头 Pd - Ag 电极的附着力、可焊性,通过镀 Ni、Sn 得到三层电极,使产品合格率得到大幅度提高。

多层压电陶瓷滤波器的多层结构中,内电极一般为 Pd、Ag/Pd 合金或其他高熔点合金,在 1200℃、2 h 内完成共烧后,在瓷体上下端表面施加极化电极。

片式压电陶瓷谐振器由陶瓷流通带,含贵金属 Au、Ag、Pt、Pd 中至少一种的导电浆料构成内电极,共烧成后需制作外电极。内电极数目为 3 以上的奇数,压电陶瓷为偶数层。极化时,电压施加于外部电极之间,位于某对内电极之间的压电陶瓷基体膨胀,而邻近内电极的另一部分压电陶瓷基体收缩,片式谐振器作为一整体却明显处于无振动状态。

88.6.3 多层陶瓷组件

多层陶瓷工艺已广泛用于集成电路、半导体器件的封装。从全球范围看,两大平行的工艺技术各具特色、各有其独特的优点。一种工艺是以 Al_2O_3、AlN 陶瓷为基的高温共烧多层陶瓷(HTCC),主要用于 DIP(双列直插封装)、QFP(四边引出扁平封装)、PGA(针栅阵列封装)、BGA(环栅阵列封装)、MCM(多芯片组件)等,其特点是烧成温度高,需以难熔金属或合金为导体材料,通常为了保证其可焊性和可靠性,表层裸露导体要进行化学镀镍和电镀贵金属金。其明显的不足是导体金属方阻大,不利于高速信号传递,同时很难制作具有埋置电容、电阻和电感的多功能复合共烧基极。另一种为低温共烧陶瓷(简称 LTCC),其突出的特点是烧成温度低,可使用低介电常数的介质材料、高电导率的金属导体(如 Ag、Pd/Ag 等),可埋入与之相容的电阻(主要是贵金属体系)、电容等无源元件。一般说来,内层导体以 Ag、Pd/Ag 为主,通孔导体有 Ag、Pd/Ag 和 Au,顶层导体则根据需要,可选用 Au、Pt/Ag 和 Cu。顶层导体要求电阻低、可焊性好、抗焊料浸蚀、与基板附着力好。共烧用埋入型电阻材料主要有 5921D、5931D、5941D,端头导体用 6144D Ag/Pd;顶层电阻常用 Birox1900 和 Birox6000 系列。其中,6000 系列也可作共烧电阻,可用 6001 铜导体作端头导体。休斯公司和西屋电气(Westinghouse)公司都致力于 LTCC 方面的研发和生产,IBM 公司则主要致力于 HTCC 技术的应用。

贵金属作为半导体器件集成电路制造、封装、组装的互连金属化材料、焊丝和焊料等已得到了广泛的应用,是微电子、光电子发展不可或缺的重要支撑材料。GeAs 激光器制作中溅射制作 TiAu、蒸发制作 AuGeSi 层是激光器的重要组成结构单元。对于半导体器件芯片金属化多用金属 Al。一般说来,金属失效的原因,一是由于金属膜质量迁移引起的,它随电流增大而加剧,称为横向失效;另一类为纵向失效即由于金属与金属或金属与半导体相互扩散或发生反应引起的失效,又称为电穿透。这一类失效随温度的提高而加剧。对于微波功率管,面临大电流和较高温度,因此含贵金属的金属化材料取代铝已成必然。在 Ti - Au、Ti - W - Pt - Au、TiW - Au、TiW - Pt - Au、Mo - Au 等磁控溅射沉积的金属化体系中,TiW - Pt - Au 综合性能较佳,在 GaN 微波电子学领域,Ti/Al/Ti/Au、Pt/Au 分别是重要的欧姆金属和栅金属。Au/Ge/Ni - Cu 则是 MESFET(金属 - 半导体场效应管)重要的接触电极。源漏金属、栅分别采用 Au/Ge/Ni/Ag/Au、TiPtAu。近年来,随着集成电路及半导体器件的发展,互连金属化已窄到近 1μm,电流密度已超过 5×10^5 A/cm^2,在抗迁移的金属化系统中,贵金属(如 Al - Pd、Ti - Pt - Au、Pt - Ti - Mo - Au 等)发挥了重要的作用。在芯片制作过程中,互连金属尤其是贵金属得到了广泛应用。芯片在进行键合、封装、组装时许多工艺如 WB(Wire Bonding)、TAB(带式自动键合)、FC(倒装芯片)等及相关结构件表面或要镀覆贵金属或者要使用含贵金属的焊料等,其内容极为丰富。

89

贵金属在医药行业中的应用

89.1 贵金属在牙科合金上的应用

89.1.1 牙科用金属材料的条件

在人们的日常生活中,由于种种原因,牙齿跟其他组织器官一样会被损伤。1989 年,中国有关部门声称患有牙病者达 5 亿多人,而治疗机构及设备、材料和医务人员远远不够。长期以来,人们不断寻找各种有用的牙科材料,其中主要且用量大的仍然是金属材料。在牙科学中,金属主要用来作充填材料、锤造金属箔、铸造牙冠、镶嵌体、牙桥、假牙托、销钉和焊料。

牙科金属材料一般应具备以下要求:

(1) 生物相容性好。由于所用金属直接置入口腔内,因此它们必须对人体的危害性极小,没有致癌的引发因子或物质,没有引起人体变态反应的因素等。

(2) 抗腐蚀性好。人们摄取的食物和药物以及口腔分泌的唾液呈多种性质,因此在口腔内的金属必须有抗腐蚀的综合能力。

(3) 色度接近牙齿本色,并且长期抗变色性能要好。但至今尚未发现与牙齿本色接近的金属材料。为了美观和耐用,多数采用金黄色和铂金属合金,如金、银和铂族金属及其合金。

(4) 抗拉强度和硬度高。这在反复咬合摩擦的部位尤其重要。

(5) 有好的加工性,容易成形。作为铸造型的牙科合金,铸造性能要好。

(6) 焊接性良好。

(7) 原材料来源充足,成本低。

贵金属及其合金具有独特的、稳定的物理和化学性能,而首先被选作牙科材料。

89.1.2 贵金属牙科材料的种类和性能

89.1.2.1 金及其合金

金具有美丽的金黄色,好的抗腐蚀性。金很软,退火更软,用普通铁锤,甚至木槌都可以加工。通常,纯金是做成 0.5 ~ 1.0 μm 厚的金箔,作为金包覆套,但不耐磨。在金中添加 40% 的铂,虽可以增加它的硬度,然而,却带来了比纯金差得多的加工性和高的成本。

牙科用的金合金必须要相应的金合金焊料匹配,常用的焊料是 Au - Ag 合金。例如:低 K 金焊料有 45% Au、30% ~35% Ag 和 15% ~20% Cu,熔点 620 ~755 ℃;普通焊料为 60% Au、12% ~22% Ag 和 12% ~28% Cu,熔点 724 ~835 ℃;高 K 金焊料有 75% ~80% Au、

3% ~8% Ag和 8% ~12% Cu,熔点 746 ~871℃。为提高强度,改善加工性、抗腐蚀性和抗变色性,目前已研究出很多添加某些元素的金基牙科合金。

89.1.2.2 银基合金

银可与金、钯和铂形成合金,在牙科中 Ag - Hg(汞)合金用得最多,通称银汞齐合金。先制成银基合金粉末,然后,按照一定比例与汞混合而成。

目前,汞齐合金主要有两个方面发展:一方面减少或抑制汞对人体的危害。汞对人体的危害很大,而且越来越多的事实证明,汞对环境的污染是一个严重的社会问题。因此,从 1928 年至今,人们一直在努力寻找一种无汞合金来代替,其中镓合金是比较有希望的。但是,由于镓合金的熔点太高以及加工性能较差,一直未得到大量使用。1987 年,日本公布了用于牙科的镓齐合金发明专利,以镓为基,添加某些贵金属元素,结果较好。这种"镓齐合金"的硬度在 24 h 后达到 105 ~130 HV,压缩强度 42 ~50 kg/mm^2。另一方面,由于要完全代替汞齐合金的难度极大,人们转而利用添加微量硒到汞齐中生成某些硒的稳定化合物,而这些化合物能阻止汞齐中的汞溶入唾液中,使人体免受毒害。临床应用的合金中添加 0.1% ~1.0% 硒,最佳量为 0.2%,固化时间为 6 ~8 min,压缩强度 45 ~55 kg/mm^2。

含锌的 Ag - Cu 汞齐合金,固化较慢,并且有二次膨胀,易受水的污染。但是,没有锌,则 Ag - Cu 合金与 Hg 混合时,汞齐会变黑。为了解决这个问题,人们用镍和铟代替锌。

Ag - Cu - Sn 汞齐合金是在 Ag - Cu - Zn 合金的基础上发展起来的。有 75% ~90% Ag、8% ~23% Cu、1% ~10% Sn 和 0% ~2% Zn 的汞齐合金,Zn 的成分可有可无;还有 46% Ag、54% Cu 或者添加一定比例的其他金属。这些合金使用最多,它们有好的抗蚀性。

尽管银汞合金有受操作因素影响大,污染环境等问题,但牙科用银汞合金具有硬度和强度高,尺寸变化小,临床容易操作,也比较经济等优点,至今它仍然是应用最广泛的牙科材料之一。预料在短期内,还难以被取代。

89.1.2.3 铂族金属

在铂中添加金、钯、铑、铱等元素,不仅有美丽、素雅的色泽,而且有最好的抗腐蚀性及加工性。但是,成本太高,限制了它的使用范围。近几年来,发展了很多钯基牙科合金材料。它们是在金合金的基础上,用钯部分或全部代替金,而获得与金有同样或更好的性能。大多数钯合金的铸造性和强度都很高,而且有优良的抗腐蚀性,成本也稍低。

89.1.3 贵金属牙科材料的性能影响因素

现代广泛采用的贵金属牙科合金大多是在 Au - Ag - Cu 三元系的基础上发展起来的,一般由 Au、Ag、Cu、Pt 和 Pd 构成了现代贵金属牙科合金的主要成分,其中 Au、Pt 和 Pd 的含量(表征所谓的合金的贵金属性)大体决定了牙科合金的化学稳定性。因此,现有的贵金属牙科铸造合金的标准均规定 Au + PGM(PGM——铂族金属)的总含量下限及相应的机械性能。

Au - Ag - Cu 三元系中,存在 3 种硬化机制,即相分解、有序化和亚稳分解。许多牙科合金的成分处于 3 种作用相交叠的区域中;Pd - Ag - Cu 系中,存在 Ag - Cu 共晶的影响,此外 Pd - Cu 的有序相区也延伸到三元系中,处于 Pd_3Cu_5 有序相区的合金硬度最高。研究表明,该系合金中的硬化机制也包括亚稳分解、有序化和相分解。这类合金具有良好的机械性能;Au - Pt - Pd 系中,因受 Pt - Au 二元系的影响,Au - Pt - Pd 系中也存在相分解区。当 Pt

加到 Au－Pd 合金中时，使合金的固液相线间的距离增宽，助长铸造偏析。在 Au 角附近，液相线温度随 Pt 和 Pd 含量的增加而迅速升高。尽管有显著的两相混溶区，所有三元合金在适当的固溶处理后都可以加工。

在贵金属牙科合金中添加少量的其他元素可使贵金属牙科材料的性能得到改善。常用的添加元素有 Fe、Co、Ni、Zn、Ga、In 和 Sn 等。其作用可分为以下三类：

（1）细化晶粒元素：结晶时，晶粒细化剂成了外来的形核中心，导致晶粒细化。因此，选择晶粒细化剂的准则是高熔点和在合金基体熔体中的溶解度小。贵金属牙科合金中经常采用的晶粒细化元素有 Re、Rh、Ru、Ir 和 Os 等。

（2）促进合金硬化的元素：硬化剂通过与基体相互作用而起作用。例如：含 65% Au 的 Au－Pd 合金具有极好的塑性和耐蚀性，因而是牙科合金的理想基体。向这种基体中加入 Sn、In 和 Ga 时，通过有序反应形成 Pd 基硬化相 Pd（Sn、In、Ga、Zn）型化合物，促进合金硬化。透射电镜研究表明，合金中出现了由亚稳分解造成的富 Pd 有序化合物的网络状组织。这种组织导致 Au52Pd38 合金的高加工硬化率。

（3）促进瓷和贵金属合金化学结合的元素：In 和 Sn 是贵金属牙科合金中常见的组分。它们除了具有使高 Pd 合金硬化和钝化，降低高 Pt、Pd 合金的熔点和调整合金的膨胀系数等作用外，还能使贵金属烤瓷合金形成与瓷的化学结合。除气预处理时，In 和 Sn 向合金表面扩散并优先氧化，形成表面活化层。经烤瓷后，SnO_2 和 In_2O_3 与瓷的主成分白榴石互扩散，在界面处生成固溶体型过渡层，从而达到瓷与合金的牢固结合。

89.2 贵金属在药物上的应用

贵金属除了在化工、电子等方面有广泛的用途外，在医药上也正获得越来越广泛的应用，其中有些应用如含铂抗癌药物的应用是其他金属化合物所不可替代的。

89.2.1 含铂抗癌药物

癌症是威胁人类健康最严重的疾病之一。据统计，全世界因癌症死亡的人数每年达 600 万，在中国约有 130 万，平均每死亡 5 人中就有 1 人死于癌症。所以，对癌症药物的研制，已成为世界范围内科学工作者十分迫切的课题。

自从 1969 年卢森堡（Rosenbeg B.）报道了顺铂的抗癌活性后，含铂的抗癌药物发展迅速，以至顺铂和卡铂已成为癌症化疗不可缺少的药物。除了顺铂和卡铂以外，在 30 多年中研究人员对几千种新的铂族抗癌活性配合物进行了筛选，到目前为止已有 28 种已经进入临床研究，有 4 种化合物已获准进入市场，还有 2～3 种化合物将获得生产批文。含铂抗癌药物具有良好的应用前景。中国在 20 世纪 70 年代末 80 年代初，开始有铂类抗癌配合物的研究报道，主要集中在顺铂、卡铂及其类似物的合成、药理和机理等方面，对于新型铂类抗癌配合物的研究报道很少。

89.2.1.1 顺铂

顺铂是顺式－二氯二氨合铂（Ⅱ）的简称，别名有顺氯氨铂、Cis－Platin、Cis－Platinum、DDP、PDD、CDDP（Ⅱ），属难溶化合物。分子式是 Cis－$Pt(NH_3)_2Cl_2$，相对分子质量为 300。作为药剂的顺铂为黄色粉末状结晶、无臭，可溶于水，在水中可逐渐转化成反式并水解。在体内能与 DNA 结合，形成交叉键，从而破坏 DNA 的功能不能再复制，为一细胞周期非特异

性药物。抗瘤谱较广,可用于食道癌、肺癌、鼻咽癌、膀胱癌、宫颈癌、前列腺癌、恶性淋巴瘤、软组织肉瘤、头颈部肿瘤及睾丸肿瘤等。将药剂顺铂静注入体内后,刚开始时在肝、肾、膀胱中分布最多,18 ~ 24 h 后在肾内积蓄最多,而脑组织最少。静注后 1 h 血浆含量为约 10%,90% 与血浆蛋白结合,排泄较慢,1 d 内尿中排出 19% ~ 34%,4 d 内尿中仅排出 25% ~ 44%。主要不良反应为消化道反应,有厌食、恶心、呕吐、腹泻等,停药 2 ~ 3 d 后消失。另外,还会出现骨髓抑制及肾和听神经毒性反应以及心电图改变等,少数有肝功能损伤,故用药期间必经常检查血、尿、肝、肾功能及听力。

顺铂的特点主要有:抗癌作用强,抗癌活性高;其毒副作用主要是肾毒性和恶心呕吐,毒性谱与其他抗癌药物有不同之处,因此易与其他抗癌药物配伍,包括与其他铂类抗癌药物配伍;与其他抗癌药物缺乏交叉耐药性,有利于临床的联合用药。

顺铂发展过程中也经历了几次反复:一是在 1974 年当顺铂的疗效就被肯定,但由于其严重的肾毒性,使临床研究一度停顿下来。1976 年,纽约的两家研究机构报道,通过水化或使用利尿剂(1 ~ 3 mg/kg)可以大大地缓解肾毒性的问题,这一成果使顺铂的研究向前推进了一步。二是在一段时间内,顺铂的应用被局限在睾丸肿瘤,卵巢癌等少数几种癌症之中。1976 年开始的顺铂与其他药物(5 - FU 等)联合治疗中晚期肿瘤的研究,发现顺铂与其他抗癌药物有很好的协同作用,不但提高了对已有肿瘤的答应率而且可以扩大抗癌谱,因而使顺铂在临床中的地位得到肯定。第三,顺铂投入市场后,临床上碰到的最大问题是使用顺铂后引起的恶心呕吐,为此许多患者拒绝使用顺铂,使其应用在 20 世纪 80 年代初期一度出现徘徊。昂丹司琼(ondansetron)的出现戏剧性地减轻了顺铂引起的恶心呕吐,且不会(或者很少)由于它的使用而引起另一些不良反应。现在研究已表明,5 - HT3 抑制剂(如 ondansetron)与地塞米松联用有更佳效果,78% 以上的患者在第 1 个 24 ~ 28 h 内呕吐大大的减轻。最近又报道,用昂丹司琼控制急性或迟延性顺铂诱发的呕吐,多数患者在第一个疗程内即可达 100 % 的效果,昂丹司琼的出现使顺铂在癌症化疗中的地位更加巩固。

在美国和加拿大推荐用于治疗癌症的首选药物中,顺铂可作为下列癌症的首选药物(联合用药):黑色素瘤(转移)、头颈部癌、甲状腺癌、非小细胞肺癌(NSCLC)、小细胞肺癌(SCLC)、食道癌、肝胚细胞瘤(动脉插管)、宫颈癌、子宫内膜癌、卵巢癌(生殖细胞瘤和上皮)、睾丸肿瘤、肾上腺皮质瘤、膀胱瘤(全身性)、成神经管胚胎瘤(胚胎瘤)、胚细胞瘤、成神经细胞瘤、骨肉瘤、成视网膜细胞瘤。除首选之外,顺铂在许多癌症的治疗中还可用作次选药物。中国也将顺铂作为治疗多发的多种癌症的首选药物。顺铂与紫杉醇(taxol)联用的治疗效果令人满意,用顺铂加紫杉醇作 3 h 或 24 h 灌注治疗晚期的 NSCLC 答应率可达到 40 % ~ 50 % 之间,治疗晚期的 SCLC 答应率可达到 60 % 以上。此外,采用顺铂加 5 - FU 方案治疗晚期胃癌,总答应率也达 30 % ~ 50 %。可见,顺铂的抗癌谱及其应用范围正在不断扩大。许多临床新方案也正在研究之中。1995 年,世界卫生组织(WHO)对上百种治癌药物进行排名,顺铂的综合评价(疗效,市场等)位居榜前,列第 2 位。另据统计,在中国以顺铂为主或有顺铂参加配伍的化疗方案占所有化疗方案的 70% ~ 80 %。

89. 2. 1. 2 卡铂

卡铂是 1,1 - 环丁二羧酸二氨合铂(Ⅱ)的简称,别名有碳铂、卡波铂、Carboplatin、CBDCA、Paraplatin 等,是美国施贵宝公司、英国癌症研究所以及 Johnson Matthey 公司合作开发的第二代铂族抗癌药物。作为药剂的卡铂为白色粉末,易溶于水,对光敏感,易分解。为无机

金属配合物，是顺氯氨铂的同类物，属第二代铂类复合物。作用与机制与顺铂相同，抗肿瘤活性高于顺铂。临床主要用于卵巢癌、小细胞肺癌、头颈部癌、甲状腺癌、宫颈癌、膀胱癌及非小细胞肺癌等。不良反应主要为消化道反应和骨髓抑制，其他还可有肾毒性、耳毒性、血液方面毒性、神经毒性及过敏反应。肾功能损伤或严重骨髓抑制者及对本品过敏者禁用，用药期间应注意观测血象及肾功能。

卡铂的特点主要为化学稳定性好，溶解度为 16 mg/mL，比顺铂高 16 倍；除造血系统外，其他毒副作用低于顺铂。主要毒副作用是骨髓抑制，表现为短暂性的外周血小板减少。通过自身骨髓移植和采用克隆刺激因子可防止骨髓的毒性。卡铂可以替代顺铂用于某些癌瘤的治疗，但与顺铂交叉耐药（交叉度 90 %）；与非铂类抗癌药物无交叉耐药性。因此，它同样可以与多种抗癌药物联合使用。

西方国家Ⅱ期临床单药研究表明，对顺铂有效的肿瘤，使用卡铂同样有效。采用顺铂和卡铂单独或联合化疗治疗初期的卵巢癌患者，2000 多例的统计表明，在存活期方面两者没有统计学方面的差异。但由于非血液系统方面的毒性低，在西方卡铂更易被患者接受。

卡铂可作为治疗 NSCLC、SCLC、肝胚细胞瘤、卵巢癌（上皮）、胚细胞瘤等癌种的首选药物（联合用药）。它还可以作为宫颈癌、子宫内膜癌、生殖细胞瘤、肾瘤、膀胱癌、头颈部癌、成神经细胞瘤、成视网膜细胞瘤等癌种的次选药物。另外，中国在使用卡铂治疗食道癌、头颈部癌和胃癌方面也有许多成功的经验，可以推广。

引人注目的是，近几年来各国对卡铂的临床研究日益增多，其数量几乎可以与顺铂相比较。许多含卡铂的化疗方案正在出现，特别是卡铂与紫杉醇联用在治疗晚期头颈部癌、SCLC、NSCLC 方面的应用更值得注意。

89.2.1.3 草酸铂

草酸铂（oxaliplatin）全称是草酸 -（反式 -L-1,2- 环己二胺）合铂，缩写为 L-OHP。

草酸铂是一个十分稳定的化合物，在水中溶解度为 8 mg/mL，介于顺铂与卡铂之间。该药先由日本科学家合成，然后在欧洲（主要是法国）进行研究。现在该药已在法国上市，批准用于治疗播散性的结肠癌，Sanofi 公司占有几个国家的市场。

草酸铂属于第三代铂类抗癌药，由于侧链被 DACH（二氨环己烷）基团取代，使之不论在 DNA 复合体的构成和抗癌谱上都与顺铂大不相同。多组Ⅱ期临床研究结果表明，草酸铂单药治疗初治大肠癌的疗效可达 22 %，与 5-FU 或 5-FU 加叶酸的方案接近。由于细胞水平的研究提示草酸铂与 5-FU 有着显著的协同作用，使得临床应用转向与 5-FU 或 5-FU/FA 合用。最初只是用于二线复治化疗时，不仅疗效不错且临床耐受良好，因此又使草酸铂加 5-FU 方案成为晚期大肠癌的初治化疗药。

迄今为止，已有 1700 多例大肠癌患者接受过草酸铂治疗，或单药或与 5-FU 联合，临床试验包括Ⅱ期、Ⅲ期和姑息治疗。从整体来看，联合用药方案的临床耐受良好。最常见的副作用是血象改变（但少有超过 3 级）、恶心、呕吐、腹泻、口腔炎、对寒冷敏感的肢（趾）端感觉异常，以及其他蓄积性外周感觉神经异常表现。各组临床试验均未报告肾脏、心脏和耳毒性表现。草酸铂并不加重 5-FU 的轻度脱发。

草酸铂与 5-FU/FA 联合方案已成为大肠癌治疗的趋势用药，并有希望改变大肠癌的发展进程。如肝转移灶经草酸铂化疗后可行手术根治，因之也能够延长生存期。但草酸铂治疗晚期大肠癌的最佳方案还有待目前正在欧洲和美国同时进行的大型临床研究来进一步

确定。

89.2.1.4 其他新型铂类抗癌药物

研究新型铂类抗癌药物的目的是寻找比母体化合物(顺铂和卡铂)疗效更好,毒性更低,药学特性得到改善的化合物;扩大抗癌谱;开发与顺铂和卡铂无交叉耐药性的新型药物。在顺铂发现后的很长一段时间里,对铂类抗癌配合物的研究大多是依据构效关系来进行的,即改变其平面正方形周围的基团,合成顺铂的类似物。从目前的情况看,这些配合物的活性并没有超过顺铂和卡铂,且仍不能有效克服毒副作用和交叉抗药性等缺点。为了寻找高效、低毒、水溶性好且无交叉抗药性的新型铂类药物,近 10 年来,科学工作者主要从以下途径进行研究:将顺铂的非离子基团换上具有生物活性的基团;合成抗癌机理不同于顺铂和卡铂的配合物。

为了寻找达到上述目的化合物,有几千种药物进入筛选,主要有下面 4 种类型:顺铂类药物,研究目的在于提高药效,使其疗效超过母体化合物;碳铂类药物,研究目的在于降低毒性,使其毒性低于母体化合物;环己二胺(DACH)类化合物,研究目的在于克服与母体化合物的交叉耐药性,寻找与母体化合物无交叉耐药性的药物;铂(Ⅳ)配位化合物,发展方向是研究和开发与母体化合物具有不同抗癌机制的新型药物。

通过筛选先后有 28 种新型化合物进入临床研究,其中少数获得成功进入商品化生产,多数因毒性大或疗效不确切而被淘汰。

对四价铂配合物的抗癌机理已经有一些研究,但还不是很清楚。最普遍的假设认为,四价铂配合物进入人体后,在细胞外被还原成两价铂配合物,然后进入细胞内,与 DNA 进行结合。

对四价铂配合物的动力学也进行了一些研究,在铂(Ⅳ)配合物的八面体结构中,轴向配体与金属离子键合力的大小对反应过程中 Pt(Ⅳ)还原成 Pt(Ⅱ)影响巨大。对非离去基团不同、轴向配体相同的配合物研究表明,易被还原 Pt(Ⅳ)配合物毒性较大。

早期的研究表明,反式的铂配合物不具有抗癌活性。然而,现在已经有很多研究小组发现一些反式的铂配合物在体外和体内都存在抗癌活性,有的甚至比相应的顺式配合物还要好。顺铂和反铂的最大区别在于,反铂在动力学上比顺铂活泼,且对减少活化作用比顺铂不敏感。因此,在设计反式铂类抗癌配合物时,需要考虑利用一些空间位阻较大的基团来减少动力学活性,另外,由于反铂 – DNA 加合物与顺铂 – DNA 加合物不同,所以有望利用反铂来克服顺铂的交叉抗药性。

在几千种已合成的铂类抗癌配合物中,只有很小一部分显示了较高的抗癌活性并进入了临床阶段。与 20 世纪 70 ~ 80 年代相比,目前需要设计的第三代新药的主要目的是为了减小毒副作用和耐药性,增加抗癌广谱性和口服给药。近年来的研究已经从抗癌机理入手,突破了原来的构效关系,寻找一些抗癌机理不同于第一、二代抗癌药物的第三代铂类抗癌配合物。总的看来,在上述诸多铂类配合物中,具有两种不同氨基的所谓混胺型铂类配合物往往在同一体系中具有较为优良的抗癌作用,这或许将成为新一代铂类抗癌药物诞生的一个重要方向。

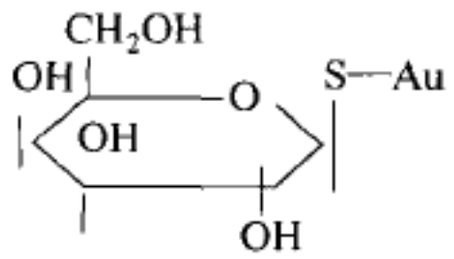
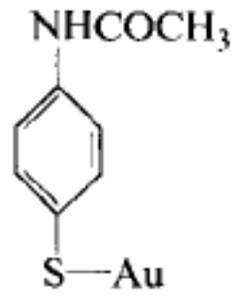
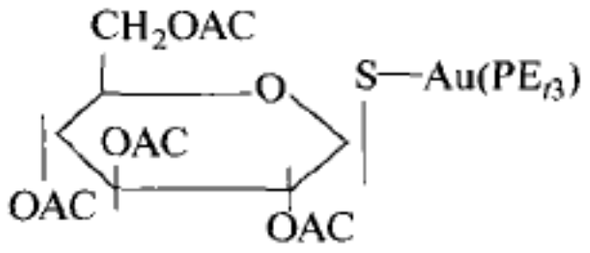
89.2.2 含金药物

虽然关于金、银的药用价值早有报道,但真正作为药物研究,可以说是从 19 世纪末期关

于 AuCN、硫代硫酸金钠、硫代葡萄糖金等药效研究开始的，并在近几十年取得了很大发展。

金的某些有机金属化合物可作为治疗关节炎的药物，并可望作为潜在的抗癌药物及杀菌剂。用于治疗关节炎的金药物可分为注射型和口服型两大类，见表 89-1。

表 89-1　常见的抗关节炎含金药物

化学名称	商品名	分子结构	类　型
硫代丙醇硫酸钠金	Allochrysine	$Na[Au—S—CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}—CH_2—SO_3]$	注　射
硫代苹果酸钠金	Myochrysine	$Na_{2n}[Au—S—\underset{\displaystyle COO^-}{\underset{\vert}{CH}}—\underset{\displaystyle COO^-}{\underset{\vert}{CH_2}}]_{2n}$	注　射
硫代硫酸金钠	Sanochrysin	$Na_3[O=\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{S}}—S—Au—S—\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{S}}=O]$	注　射
硫代葡萄糖金	Solganol		注　射
硫代乙二酸酰替苯胺金	Lauron		注　射
玻珀酰亚胺金酸钠			注　射
2,3,4,6-四-O-乙酰基-1-硫代-β-D-葡萄吡喃糖-S-（三乙基膦金）	Auranofin		口　服

由表 89-1 各药物的分子结构可知，金原子以三价形式参与合成，所有药物分子中均含有 Au—S 基团。此基团决定着药物的活性。其中，硫代葡萄糖金为含 50% 金的无嗅黄色粉末，可任意溶于水形成一种右旋性溶液，1% 溶液的 pH 值约为 6.3。但是，水溶液不稳定，临床上一般使用其植物油溶液。硫代苹果酸钠金为最常用的注射型药物，其药物分子为线性型，含 45% 金，为淡黄色的吸湿性粉末，可溶于水，10% 溶液的 pH 值为 6～7；常以水溶液形式注射。Lauron 为一种芳香硫醇衍生物，含 54% 金，粉末为灰黄色，药效与硫代苹果酸钠金相当，但不溶于水，被吸收的速度慢。硫代硫酸金钠为最早用于治疗关节炎的一种药物，目前已少用。Auranofin 为至今仅有的一种可口服的治疗关节炎的金药物，含金量为 29% 左右，与注射型药物相比，此药物具有单聚体形式，脂溶性，不导电，与硫氢基团反应性弱等特性。其不仅可用于治疗关节炎，还可望作为潜在的抗癌药物。Auranofin 衍生物及其他具有与之相类似结构的金化合物的抗癌活性，见表 89-2。

表 89-2 某些金药物的抗癌活性

药 物	$MTD/\mu mol \cdot kg^{-1}$	$IC/\mu mol \cdot L^{-1}$	$ILS_{max}/\%$
〔$Au(PEt)_3(TATG)$〕	18	1.5	70
〔$Au(PEt_2i—Pr)(TATG)$〕	17	2.0	90
〔$Au(PEt_3)CH_3$〕	36	1.0	55
〔$Au(PEt_3)CN$〕	17	0.4	68
〔$Au\{P(CH_2Ph)_3\}Cl$〕	19	4.0	91
〔Au(TATG)〕	110	150	14
〔$\{AuCl\}_3$ 二膦〕			93
〔$\{AuCl\}_2$ 顺—$PCH=CHPh_2$〕	5		91
〔$\{AuCl\}_2$ 反—$Ph_2PCH=CHPPh_2$〕	28		34
〔Au(二膦)$_2$〕$^+$	3		82

注：MTD 为荷癌鼠所能承受的最大剂量，IC 为抑制鼠 B16 肿瘤细胞的浓度，$\%_{ILS}$ 为荷 P388 肿瘤鼠的寿命增长百分比。

89.2.3 含银药物

银是次于汞的杀菌金属。有关银在医学上的应用仅在近 20 年才有较多报道。但 19 世纪中叶就已利用 $AgNO_3$ 及胶态 Ag 处理伤口。1894 年，用 $AgNO_3$ 治疗儿童期视觉缺失，发现有副作用。银化合物在药物应用上的突破是开发了磺胺嘧啶银（AgSD）用于治疗烧伤。

这种药物的分子较稳定，可制成 1% 药膏使用，有广谱活性。目前，已被广泛用于治疗烧伤和传染性皮肤病。其除能导致白细胞减少外几乎无副作用。目前一致认为，这种药物是通过分解起作用的，银为活性组分。由于 AgSD 的聚合特性，此药物极难溶解，可以药物动力学上的任意速率控制 Ag 离子的释放，是一种有效的 Ag^+ 储存剂和释放剂。研究结果表明，AgSD 还能有效地抗真菌，可在体外比 $AgNO_3$ 更有效、更迅速地抑制 HSV（疱疹单质病毒）传染。人们利用 Ag^+ 杀菌及抗菌特性，还能制备各种具有杀菌性能的材料，如食品包装材料及各种消毒剂。有关银抗癌药物的研究工作目前已有报道：用 Ag^+ 取代金双膦配合物中的金离子，对 B16 恶性肿瘤具有强烈的细胞毒性，并对鼠 P388 淋巴肿瘤显示出良好的活性。

89.2.4 含其他贵金属药物

89.2.4.1 含锇药物

锇在医学上的首次应用是 1951 年在病关节内注射锇酸（OsO_4 水溶液）治疗关节炎，但对高度猩红热、关节肿胀及关节剧烈疼痛者不适用。利用 X 射线分析技术研究发现，注射 OsO_4 后，有黑色物沉积在关节处。此黑色物被称之为锇黑。锇黑为聚合性，有反应活性，可能具有医疗关节炎的功能。Osmarins 即是一种通过体外模拟锇黑合成出来的新型锇碳水聚合物。它易溶于水，能制得 10% 水溶液，并可用针头注射。

Osmarins 宏观大分子，在溶液中呈球状。动物试验阶段的研究结果表明，Osmarins 毒性低，着色能力强，可有效用于治疗动物的关节炎，是一种潜在的抗炎药物。

89.2.4.2　含钌药物

铂抗癌药顺铂和卡铂临床应用具有广谱抗癌活性，但还存在一定毒性，且靶向性不强及用药不便。在积极开发其他过渡金属抗癌药物中，已报道的有钛、金等，但皆未用于临床。在铂族金属中报道最多的是钌，其中最为著名的一种为顺－二氯四[双(二甲基)硫氧化物]钌(Ⅰ)[Cis－$Ru(OMSD)_4Cl_2$]。它易溶于水，对路易斯肺癌等显示出高的活性。由于大部分钌抗癌药物能溶于水，可进行静脉注射，具有开发价值。

90

贵金属纳米材料的应用

金属材料是人类进入工业社会以后,用得最早也是最多的材料。材料技术的发展趋势之一是粒子尺寸向越来越小的方向发展。以前组成材料的颗粒尺寸都在微米量级,而现在是向纳米尺寸发展。由于颗粒极度细化,粒子的电子结构发生了变化,加上晶界所占体积百分数增加,使得材料的性能发生了质的变化。贵金属深加工领域涉及到的许多产品,特别是贵金属粉体材料,如果能与纳米技术相结合,将给贵金属深加工带来新的内容,并将为贵金属深加工及其相关产业提供巨大的发展空间。

90.1 贵金属纳米材料及其分类

贵金属纳米材料是指运用纳米技术开发和生产贵金属制品,得到尺寸在 100 nm 以下(或含有相应尺寸纳米相)贵金属的新材料。这些新材料在光学、电学、声学、磁学、催化和力学等性质上与传统的贵金属材料有很大差异。

金的溶胶是有记载以来最早得到应用的贵金属纳米材料。制造于公元 4 ~ 5 世纪的莱克格斯(Lycurgus)杯,由于胶体金(即纳米金粒)涂在表面,发射光下呈红色而在折射光下呈绿色。中世纪可溶金被用于治疗性病、癫痫症、肿瘤等疾病;1676 年,德国化学家 Johann Kunckels 出版了一本有关金胶形成及其医疗用途的书;1857 年,Faraday 报道了通过溶于二硫化碳中的磷还原氯金酸水溶液得到金胶的方法,研究其光学性质时发现,光通过上述溶液制成的薄膜可以观测到光的颜色可逆转现象,胶体金这个术语从此开始应用到专业词汇中,但当时并不知道这种方法制得的胶体金就是现在所谓的纳米金粒。

贵金属纳米材料包括贵金属单质和化合物纳米粉体材料、贵金属新型大分子纳米材料和贵金属膜材料等几大类型。其中,贵金属的单质和化合物纳米粉体材料又可分为负载型和非负载型两类,是获得工业应用最多的贵金属纳米材料。

90.1.1 非负载型贵金属纳米材料

非负载型贵金属单质和化合物纳米粉体材料包括银、金、钯和铂等贵金属单质的纳米粉体及氧化银等贵金属化合物纳米粉体两大类型。目前,国内外研究的重点和趋势是:(1) 控制贵金属纳米粒子的颗粒大小,达到粒径可控;(2) 控制贵金属纳米粒子的形貌,达到形貌可控;(3) 加强应用和产业化研究,将实验室小试结果放大到生产规模。

由于纳米粒子的表面作用很强,使纳米粒子之间极易团聚,而且由于小尺寸效应和表面效应使得这些贵金属粉末的颜色发生了很大变化,基本上呈黑色或灰色。为了防止贵金属粉末之间的团聚,通常在制备过程中或得到粉体产品后,用一定的保护剂(兼有分散作用)

包覆在颗粒表面。常用的保护剂有聚乙烯吡咯烷酮、烷基硫醇、油酸或棕榈酸等。保护剂的选择原则是分散性好(对贵金属纳米粒子)和相容性好(对后续产品的生产),因为阻止贵金属纳米粒子团聚的过程也是对贵金属纳米粒子的改性过程。非负载型贵金属纳米粉体颗粒的形状以球形为主,除了化学成分、主含量和杂质元素含量应符合一般产品的标准外,粒径分布是一个重要指标,在具有良好分散性的同时,要求粒径分布范围越窄越好。

传统的合成 AuNPs (gold nanoparticles)的方法是用柠檬酸盐还原 Au(Ⅲ)衍生物得到约 20 nm 直径的 AuNPs,这种方法现在仍被广泛使用来制备软配体壳包围金核形成有价值的新材料。Yonezawa 等用这种方法制备 3 - 丙基硫醇钠围绕的 AuNPs,可以通过调整稳定剂与金的比例来控制纳米粒径的大小(见图 90-1)。Brust - Schiffrin 于 1994 年发现了一种新的合成纳米 Au 方法(见图 90-2),该方法一直影响到现在,因其可以很方便合成出对热和空气稳定、粒度可控制的贵金属纳米粒(粒径分布在 1.5 ~ 5.2 nm),而且制得的纳米粒在普通有机溶剂中不凝聚不分解,能够像有机化合物一样易被处理和官能基团化。研究发现,带有二茂铁支链硫醇基团的纳米金化合物具有很好的催化活性。

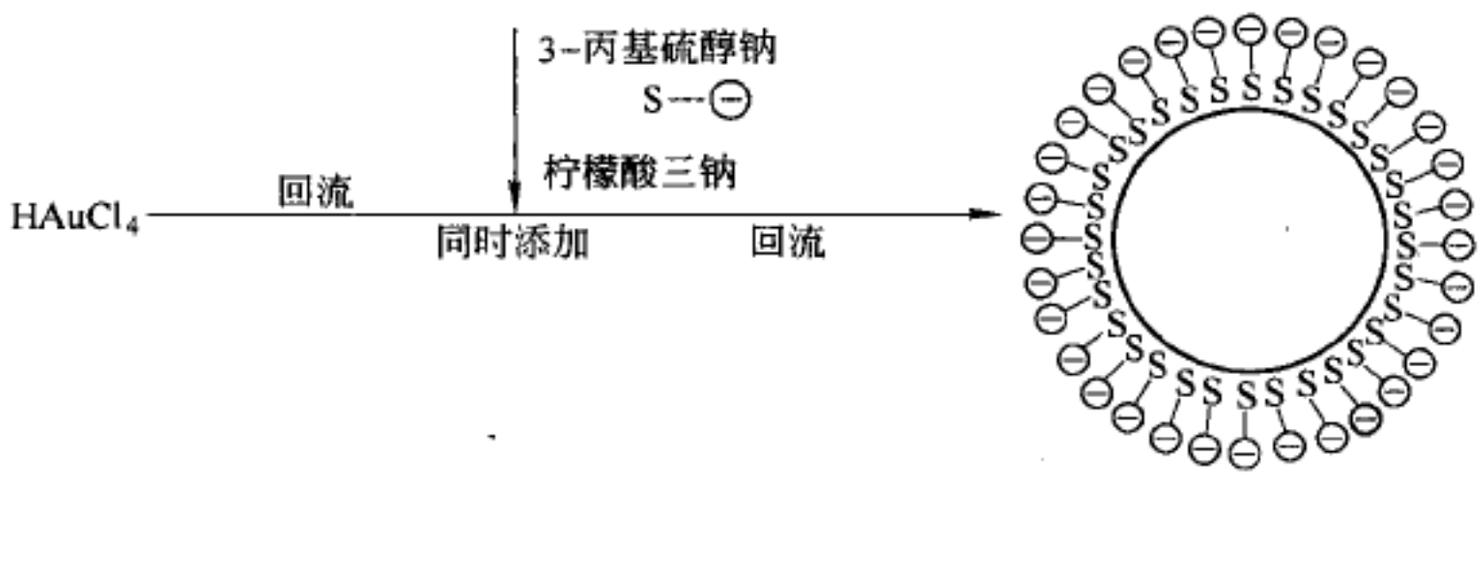


图 90-1　水溶液中制备丙基硫醇稳定的纳米 AuNPs 方法

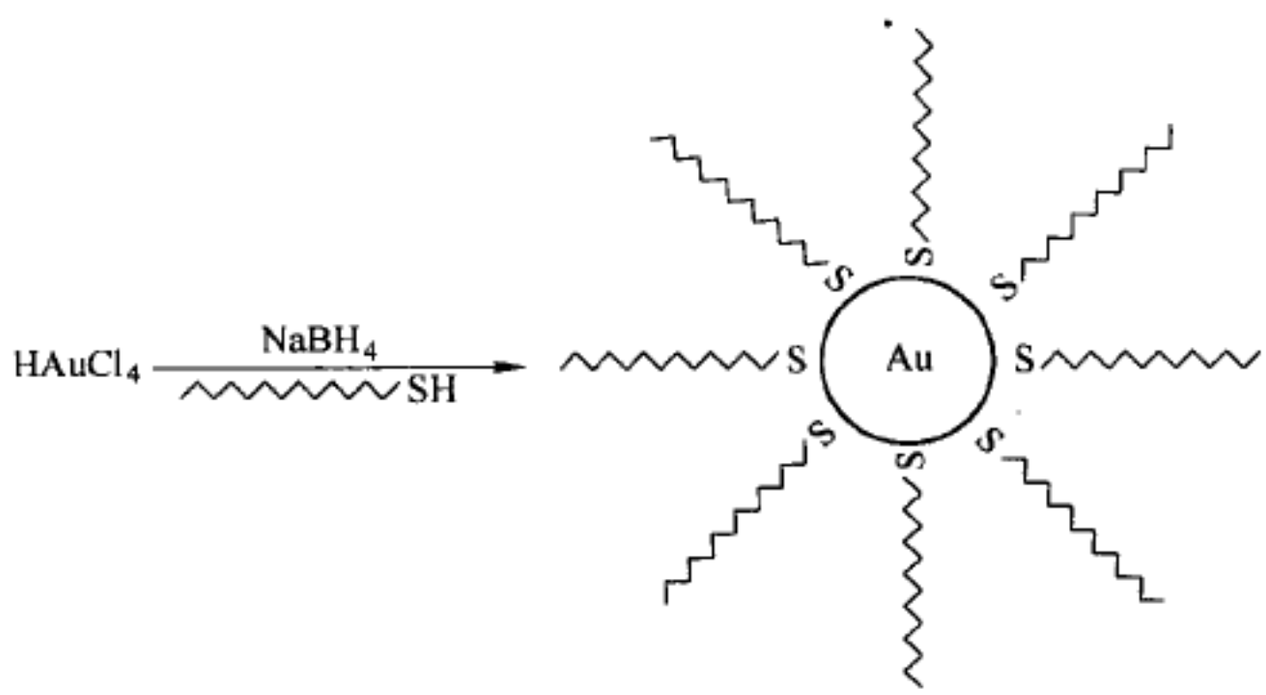


图 90-2　在硫醇的存在下,通过还原 Au(Ⅲ)化合物制备有机壳体覆盖的纳米 AuNPs 的方法

最近,人们对非球形的贵金属纳米粉体材料显示出了极大的兴趣,棒状、树枝状、管状和片状等非球形贵金属纳米粒子均获得了一定的应用。例如:纳米级片状银粉对改善电子浆料的电性能及降低浆料烧结温度非常重要,同时用贵金属片状粉末代替球状粉末可在不影响甚至提高后续产品性能的前提下节省大量的贵金属。

通常将贵金属非负载型粉体视为由颗粒尺寸为 1 ~ 100 nm 的贵金属粒子及它们之间的分界面构成的纳米金属结构材料,已提出的结构模型有类气态模型、界面缺陷模型和界面可变模型等。类气态模型认为在贵金属非负载型粉体中,界面上原子呈无序排列,与气态物质中分子的无序分布相似。界面缺陷模型认为,由于贵金属非负载型粉体的粒子尺寸很小,界面组分所占的比例很大,在界面中包含大量的结构缺陷。结构缺陷的存在强烈影响贵金属非负载型粉体的性质(如强度、超塑性等)。界面可变模型则认为,由于界面原子的排列、缺陷、原子间距和配位数的不同,界面上能量差别很大。贵金属非负载型粉体的表面平移周期遭到了很大的破坏,晶格常数也发生了变化。这种复杂的相互作用和表面状态,使贵金属非负载型粉体具有不同寻常的电、磁和光学性能。

目前,已产业化并在工业上得到应用的非负载型贵金属(及其化合物)纳米粒子主要有纳米银粉(代替超细银粉)、纳米金粉(代替超细金粉)、纳米铂粉(代替超细铂粉)和纳米氧化银(代替普通氧化银)等。纳米金粉作为着色剂早已被用于威尼斯(Vinetian)玻璃和彩色玻璃。含有纳米银粉的纱布可用于烧伤病人的治疗。日本油漆公司(Nippon Paint Co.)正在开发纳米金属粒子作为油漆的着色剂,并已成功地制备了 5 ~ 10 nmAu 和 Ag 的胶体分散液,金属粒子高达 70% ~80%,可用有机溶剂任意稀释。这种含金涂料的涂层呈亮红色,含银的呈黄色。由于粒子很细,涂层的透明度很高,并且在直接光照射下涂层异常光亮,在间接光下涂层颜色较深,在豪华型轿车和其他高档装饰方面具有巨大的应用潜力。

以纳米银粉在电子浆料中的应用为例,说明非负载型贵金属纳米粉末的优点。

超细银粉是电子工业所用导电浆料的重要原料,也是白银深加工的主要产品之一。用纳米银粉替代现在工业上使用的超细银粉(微米级)的突出优点有:(1) 纳米银粉所生产的电子浆料颗粒度更小(前提是调浆料用的其他材料也必须是纳米级的),在进行丝网印刷时可用孔径更小的丝网进行印刷,从而得到更致密的表面涂层,同时可以提高丝印操作的工效;(2) 在电子浆料中,用纳米银粉代替微米级银粉,可在不降低器件性能的前提下使单位元器件的银耗下降,大大降低成本;(3) 由于超微颗粒的熔点通常低于粗晶粒物体,因此用超细银粉制成导电浆料,其烧结温度一般低于普通浆料,可大大降低对基片材料的耐高温要求,甚至可用塑料等低温材料作为基片材料。

90.1.2 负载型贵金属纳米材料

贵金属的负载型纳米材料是指将贵金属及其化合物的纳米粒子负载到一定的多孔性载体上得到的复合物,也有人将它归入贵金属复合材料。它的两大明显优点是:(1) 可以得到非常分散和均匀的贵金属单质和化合物的纳米粉体材料,有效地防止贵金属纳米粒子之间的团聚;(2) 生产过程比非负载型简单,技术指标容易控制。目前,已生产并在工业上得到应用的负载型贵金属粉体有 Ag、Au、Pt、Pd、Rh 和它们相互之间以及它们与一些贱金属之间形成的合金纳米粒子。

负载型贵金属纳米材料主要用作催化剂。贵金属纳米粒子由于尺寸很小,比表面积很大,表面原子的键态和配位情况与颗粒内部原子有很大差异,从而使贵金属颗粒表面的活性位置大大

增加,具备作为催化剂的基本条件。另外,贵金属特有的化学稳定性,使贵金属在制作成催化剂后具有特有的催化稳定性、活性和再生性。Ag、Au、Pt、Pd 等贵金属的纳米粒子负载型催化剂(如 Pd/C、Pt/C 催化剂)已进入产业化阶段,并在制药、有机合成、石油化工等领域得到一定的应用。

90.1.3　贵金属新型原子簇

金属簇是两种或两种以上的金属或金属键组成的分子。纳米簇(尤其是大簇)的尺寸在 0.x ~ 10 nm 的范围。胶体是由分散相的小颗粒(1 ~ 100 nm) 分散于另一种介质(气、液、固) 组成,可长期储存而不发生相分离的体系。但是,将胶体和簇清楚地分开来是困难的。

利用希夫林(Schiffrin)反应,可制备出用烷基硫醇保护的 Au、Ag 以及它们的合金,如 Au/Ag、Au/Cu、Au/Ag/Cu、Au/Pt、Au/Pd 和 Au/Ag/Cu/Pd 等原子簇合物。簇合物的质量数非常单一,可以达到"分子"纯度。这类簇合物非常稳定,可像普通分子一样反复地溶解和沉淀而不会团聚,可像普通分子一样发生交换、偶联和聚合等反应,并能形成以原子簇合物为结构基元的晶体。因此,把这类原子簇合物称为单层保护的簇合物分子(MPC)。如今,含有几十至上千个金原子和银原子的 MPC 均已成功地制备出来,并将会在未来的高技术中发挥独特的作用。目前,已发现 3 ~ 40 nm 的金纳米粒子可用于细胞内部染色,提高对细胞内部组织观察的分辨率,对细胞生物学的研究具有重要意义。

将含 AuNPs 水溶液加入到 H_2PdCl_4 或 H_2PtCl_4 溶液中,反应液颜色转变成棕黑色,加入 $p-H_2NC_6H_4SO_3Na$ 稳定形成纳米颗粒,再形成直径约 35 nm 的纳米金属簇。通过这种方法可以制得 Au/Pt、Pd/Pt 和 Cu/Ag/Au 等纳米簇(见图 90-3 和图 90-4)。

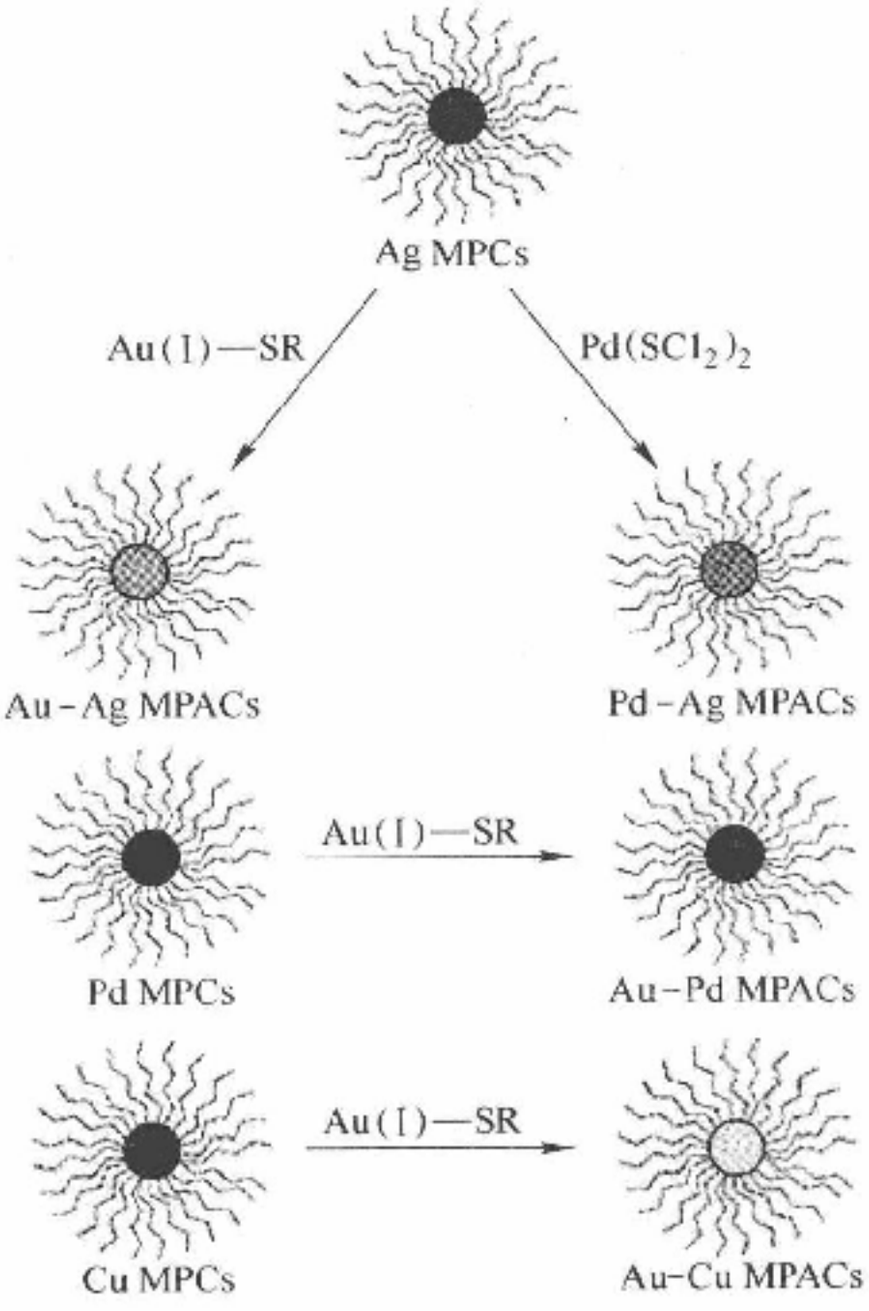


图 90-3　几种复合贵金属纳米颗粒形成示意图

MPC—单层保护簇合物(monolayer-protected cluster)

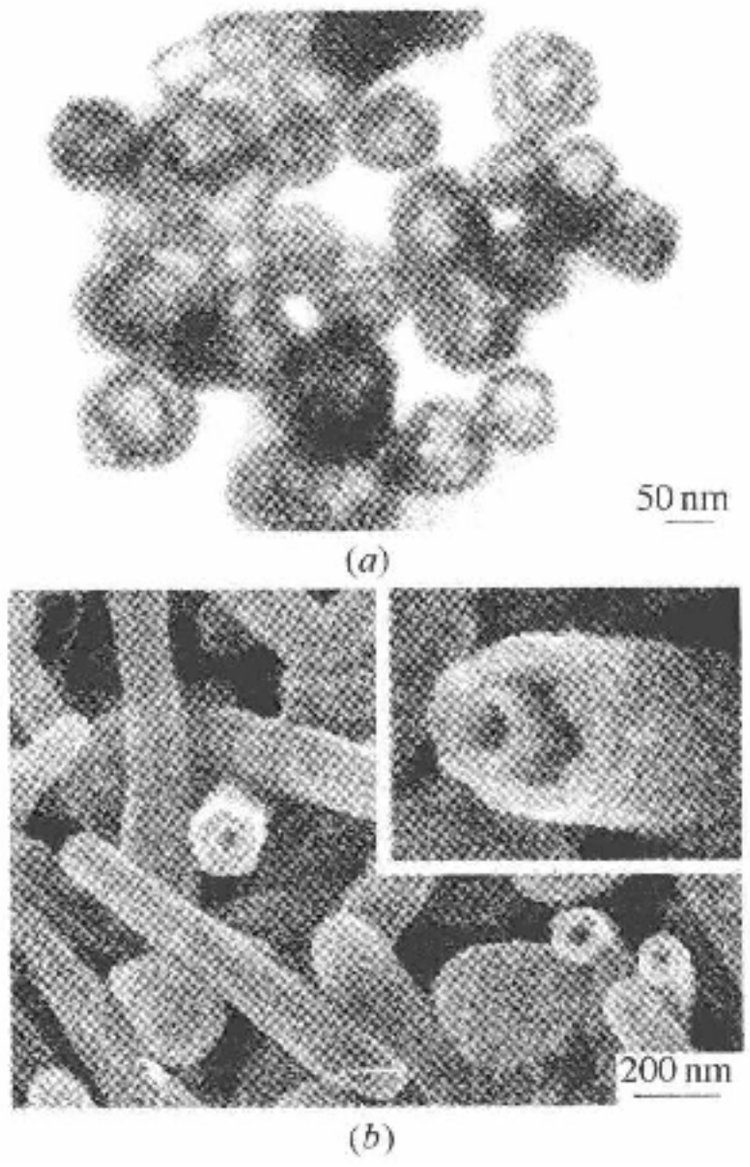


图 90-4　TEM 相片

(a)典型的 Au/Ag 合金双壁纳米壳;

(b)Pd/Ag 合金双壁纳米管

90.1.4 贵金属膜材料

贵金属化学性质稳定,不易与周围环境起反应,常被用来制作表面镀层和多孔膜。除了一般的装饰镀层外,近年来出现了镀金玻璃作墙幕,以反射热辐射,减小能源消耗。例如:多伦多市加拿大皇家银行大楼就安装了镀金反射玻璃,黄金用量 77.77 kg。近期的一项应用是用贵金属作防划痕的保护膜,解决了合成树脂光学镜片抗划痕这一难题。众所周知,合成材料的出现给材料工业和制造工业带来了革命性的变化。用合成树脂制作的光学镜片具有质量轻、加工容易、不易打碎等优点;但是,它的硬度较低,容易出现划痕,从而影响了它的应用。如果在树脂镜片上镀一层极薄的含金、银和铝的膜,就能解决这个难题。这种抗划痕膜也可应用于汽车外壳涂层和装饰行业。用电化学沉积法在多孔聚碳酸酯滤膜(孔径 25 nm,孔密度 6×10^8 个/cm^2)的孔道内壁和滤膜表面沉积上一层金膜,得到金的多孔膜是一项最新的科研成果,这种金的多孔膜可用于选择性地分离离子。若金膜带正电,则只让阴离子通过;反之,只让阳离子通过,从而达到选择性分离的目的。如果对金膜中孔的大小加以控制,则只有小于孔径的离子才能通过,以进一步提高选择性。

90.1.5 贵金属纳米复合材料

贵金属纳米复合材料一般是指以贵金属以及由贵金属与其他金属组成的合金作为纳米单元,与高分子材料以各种方式复合成型的一种新型复合材料,可由零维、一维、二维或三维及中间维数相构成。贵金属纳米复合材料的涉及面较宽,范围较广。近年来发展建立起来的制备方法也多种多样,可大致归为 4 大类:贵金属纳米单元与高分子直接共混;在高分子基体中原位生成贵金属纳米单元;在贵金属纳米单元存在下单体分子原位聚合生成高分子;贵金属纳米单元和高分子同时生成。各种制备方法的核心都是要对复合体系中贵金属纳米单元的自身几何参数、空间分布参数和体积分数等进行有效的控制,尤其是要通过对制备条件(空间限制条件、反应动力学因素、热力学因素等)的控制,来保证体系的某一组成相至少有一维的尺寸处在 1 ~ 100 nm 尺寸的范围内(即控制纳米单元的初级结构),其次是考虑控制纳米单元聚集体的次级结构。

90.2 贵金属纳米材料的应用

运用纳米技术改造贵金属深加工产业所得的贵金属纳米材料,在电子、医药、化工等行业已经初步显示出良好的应用前景,部分产品已经得到了应用。

90.2.1 电子工业

90.2.1.1 纳米银粉的应用

银粉在电子工业中有广泛的用途。由银粉制成的厚膜导电浆料是混合电路封装的基础材料,也是白银深加工的主要产品之一。用银浆制成的厚膜导电带主要应用于各贴片元件的相互连接和微电子精密电路。银厚膜电导率的高低和致密性等关键技术参数主要决定于银粉的颗粒大小、形貌和其他性能。使用纳米银粉代替微米级超细银粉制备厚膜导电浆料,其优点表现在以下方面:

(1) 使用银纳米粉末可以制备具有优良表面状态和稳定电阻的导电带。研究表明,碳

膜电位器用导电银浆，在相近松装密度情况下，片状银粉的颗粒度和厚薄、粒径分布等对导电膜的电阻有很大影响，细颗粒片状银粉对导电层间隙的填充效果比大颗粒片状银粉和球形颗粒银粉好。片状银粉的导电性优于超细银粉，是独石电容器、滤波器、碳膜电位器、钽电容器、薄膜开关、半导体芯片等电子元器件的主要电极材料。

（2）在电子浆料中用纳米银粉代替微米级银粉，在不降低器件性能的前提下，可使单位元器件的银耗量大大下降，降低器件的制造成本。制造商希望在提高电子元件产品质量的同时降低成本，其关键是必须提高银粉末的比表面积、细化颗粒平均尺寸，并达到粒径和形貌可以自由控制。用作厚膜电子浆料的银粉，如果平均颗粒尺寸小于 0.1 μm，即处于纳米尺度范围，印刷太阳能电池中直径 100 mm 的单晶硅，每千克银粉可印刷 1.5 万片；如果改用平均颗粒尺寸 0.1 ~0.5 μm 的银粉，每千克只能印刷不到 1.1 万片。目前，国内电子工业用银粉平均尺寸通常在 0.1 ~0.5 μm，离制造商的要求仍有距离。昆明理工大学、云南大学已研究采用丙三醇作为还原剂，加入有机高分子分散剂 0.5% ~1.0%，在碱性环境介质下，将 $AgNO_3$ 还原制备纳米银粉。在银粉脱水、干燥以前，对纳米银粉进行表面改性，通过油酸不饱和基、脂肪羧酸基或多元醇羟基有机官能团取代颗粒表面的所有非架桥羟基及薄层水膜，可有效防止粉末在过滤、干燥过程中发生聚结。该种纳米银粉制备工艺简单、批量大、团聚小、易分散，已在电子工业中得到应用。

（3）由于超微颗粒的熔点通常低于粗晶粒物体，因此用纳米银粉制成导电浆料，其烧结温度一般低于普通浆料，可降低对基片材料的耐高温要求，甚至可用塑料等低温材料作为基片材料。例如：银块体材料的熔点为 961 ℃，而当颗粒尺寸降至 5 nm 时，在低于 100 ℃的温度下银微粒即开始熔融。天津大学利用纳米银作为导电材料和黏结剂与碳纳米管混合，低温烧结制备碳纳米管场发射阴极，不仅可以明显降低烧结温度，同时利用银的良好导电性，还可以使碳管上发射的电子源源不断地得到补充，具有稳定电流的作用，故被广泛应用于平板显示领域的场发射（FED）中。

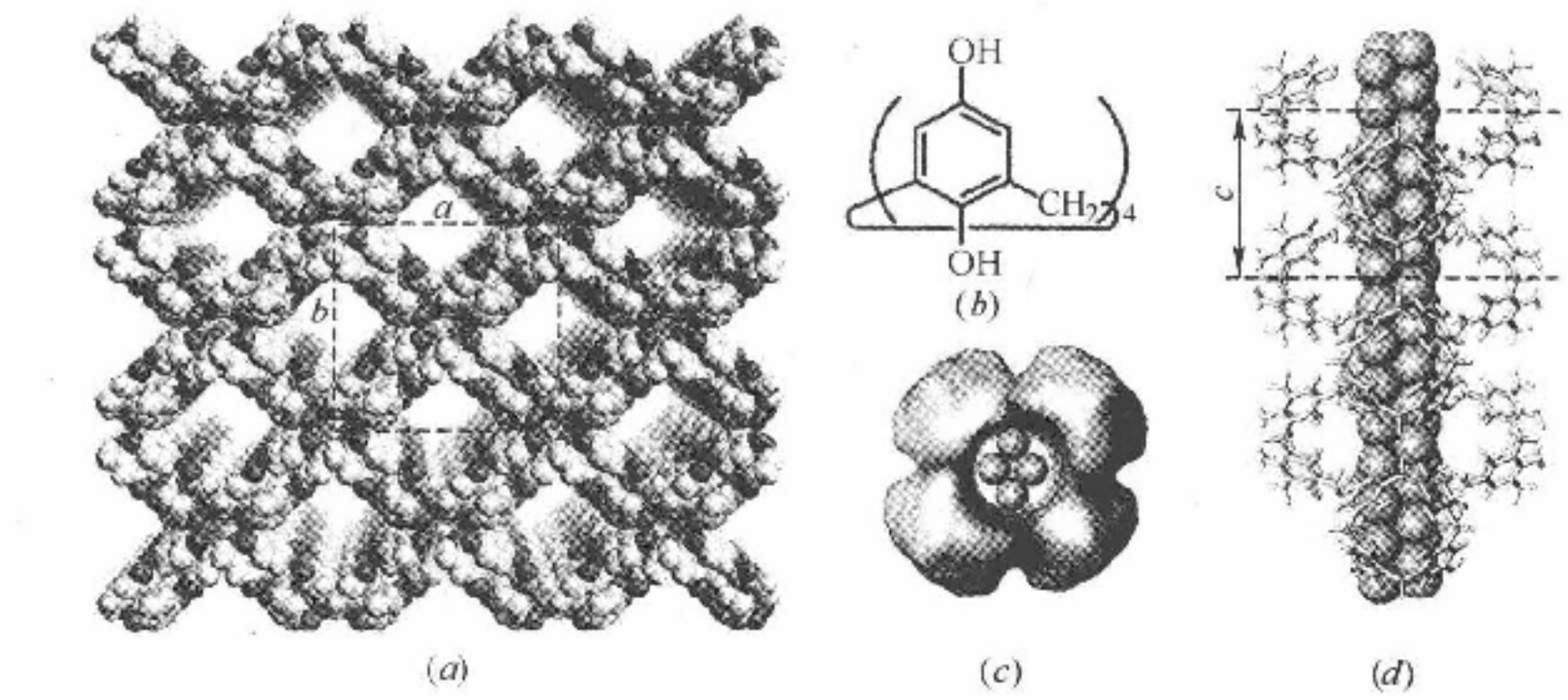
90.2.1.2 银纳米线的应用

银纳米导线因其不同寻常的量子性质可用于纳米设备的连接线，可以满足小直径、高比表面积和均匀取向要求。通过自组装反应合成有机纳米管，然后在酸性溶液和光化学条件下，银离子聚集在纳米管内形成纳米线（见图 90-5）。这种定向合成纳米线的方法具有重大的理论意义和实际应用价值，这类纳米线可用作纳米器件的连接线。

90.2.1.3 银、金纳米颗粒的应用

银纳米簇合物具有较强的吸收和发射信号能力，与有机物相比可以传输更高、更强的信号，对单个纳米颗粒的观察更有利于理解分子性质的多样性。纳米颗粒是很大的复杂体系，它们的银光性质常常反射出影像电子空洞重新组合的分子表面间相互作用。然而，如果这些纳米颗粒被设计成笼状的或具有光活性的，那么纳米颗粒的光效率会被大大增强；这种笼状银光颗粒可以迅速开启和闭合，可用作纳米光储存器件开关和生物探针。

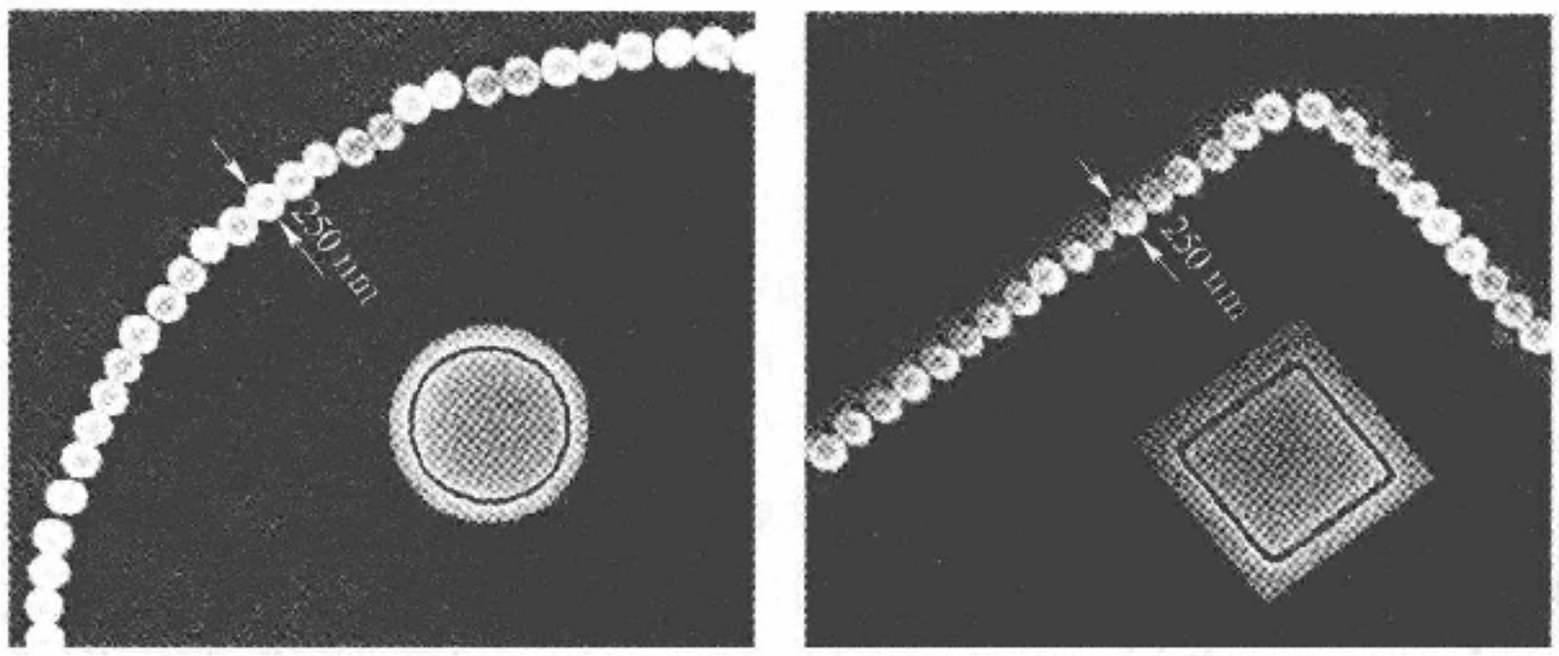
金属和半导体纳米颗粒的光学、电学和化学性质适合运用于光电纳米机器、催化剂和化学传感器，其中金得到广泛研究。图 90-6 的纳米金粒具有高度的顺序排列，这对于制造纳米机器十分重要，为合成有序排列的纳米器件提供了重要的合成方法。



(a) (b) (c) (d)

图 90-5 有机纳米管模板

a,b—两球间的距离;c—两层间的距离



(a) (b)

图 90-6 通过模板(插图)形成的 Au/SiO_2 质粒波导结构 SEM 照片

(核直径 50 nm;壳厚度 100 nm)

随着微电子技术的飞速发展,各种光电子器件的微型化对材料提出了纳米化要求,以研究低维材料为主要内容的纳米材料科学,迅速成为当今最活跃的学科之一。处于分子向体相材料过渡中间状态的纳米微粒,由于其特殊的结构层次而具有有别于体相材料和单个分子的特殊性质。纳米粒子将被应用于高速数据通讯和光学数据储存、太阳能转换等方面,因而对纳米微粒提出了有序结构化的要求,以纳米粒子为基本单元构筑的各种纳米复合结构受到广泛的重视。各种研究纳米粒子阵列的方法中,表面增强拉曼光谱作为一种新型的光谱技术,在研究纳米级导电粒子的光学性质、电磁场强度等方面有着广泛的用途。

贵金属胶体可作进一步处理而成为固态纳米粉末用于微电子工业,如制造浆料、印刷材料和气体传感材料等。用贵金属胶体制成的浆料具有更高的性能价格比,产品质量稳定,可用于开发新一代高性能电子产品。例如:贵金属钯胶体可被制成色粉流体(系带电荷的胶体钯,Toner fluid)用于电子电路制造和工艺品镀金。该专利采用高分子保护法制得胶体钯后进行处理使之带电荷,然后用电泳沉积法将色粉流体沉积在基体上,形成一条由胶体钯组成的线路。将固定的带有胶体钯线路的基体浸于含 Au^{3+} 的化学镀液中,根据胶体微电极上

金属沉积的原理,在色粉流体上 Au^{3+} 被还原成 Au 而涂覆在上面,基体其他不含色粉流体的部分则无金沉积。这样就很易制得金电路,经处理后再表征电路,可得产品。这种新颖的电镀工艺将显示出无法估量的应用前景。若用热质量迁移(thermal mass transfer)技术将色粉流体涂覆在工艺品基体上,将图案上涂有色粉流体的工艺品浸泡于金化学镀液中,再进一步处理可制得镀金图案工艺品,简化了镀金工艺。值得注意的是,利用色粉流体可以在相邻的两种质地不同的基体上同时直接镀金,如在金属和陶瓷相连接的基体上同时镀金。贵金属胶体还可用于电子元件的聚酰亚胺黏合及封装技术上。经典的聚酰亚胺黏合易剥离、出现凸点等,若将胶体钯涂覆在金属、陶瓷或已老化的聚酰亚胺上,钯粒子将形成许多活化中心;这样再将聚酰亚胺黏合剂涂覆上去,聚酰亚胺就可牢固地黏接在基体上。

90.2.2 催化剂行业

贵金属材料本身就具有优良的催化活性,如果再将其制成纳米颗粒,比表面积大大增加(1g Pt 纳米颗粒比表面积有一个足球场大),且有丰富的悬空键,应该是活性更高、选择性好的催化剂。

纳米粒子催化剂主要有 3 种类型:(1) 直接用金属纳米粒子作催化剂。该类催化剂以贵金属(Ag、Pd、Pt、Rh 等)的纳米粉末为主,Fe、Co、Ni 等贱金属纳米粉末也得到了一定应用。一些贵金属 - 金属纳米粒子作为催化剂时,除了提高反应速率外,还具有良好的选择性,并且这种选择性与纳米粒子的颗粒度有关。(2) 将金属纳米粒子负载到多孔性载体上作催化剂。常用的载体有 Al_2O_3、SiO_2、MgO、TiO_2、沸石和活性炭等多孔性载体,负载的金属纳米粒子的粒径约为 1 ~ 10 nm。可以将多种金属纳米粒子同时负载或制成复合金属纳米粒子后负载到同一载体上,能够进一步增加催化剂的选择性。此类催化剂是目前应用最多的纳米粒子催化剂,其中 Au、Ag、Pt、Pd 等贵金属的纳米粒子负载型催化剂(如 Pd/C、Pt/C 催化剂)已进入产业化阶段,并在制药、有机合成、石油化工等领域得到一定的应用。(3) 用有关化合物的纳米粒子作为催化剂,如将 MoS、ZnS、CdS 和 FeS 等硫化物纳米粒子加入到煤、油等燃料后,对煤、油等燃料的燃烧有很好的催化助燃作用,同时不会增加尾气中的硫含量。利用贵金属修饰的半导体纳米粒子对增加半导体纳米粒子的光催化效应有重要作用,同时在环保、水质处理、有机物降解和失效农药降解等方面也显示了重要的应用。

开发和研制贵金属纳米簇催化剂已经成为了世界的前沿课题。它们在许多反应中已经表现出了不同寻常的活性。例如:可以催化一系列的催化反应,如连续加氢反应、对映体选择加氢反应、CO 的氧化反应和 CO/H_2 反应。纳米簇制备方法的研究以及对其中保护机制的探讨,为纳米簇催化剂的应用提供了很好的基础。

90.2.2.1 金催化剂的应用

金一直被认为是一种低活性的催化材料,但当金被分散到纳米级时,可表现出很高的催化活性。因此,纳米金催化剂已引起人们广泛的关注,对其研究的数量和内容不断增加和深入,纳米金催化剂已成为纳米催化技术中一个重要代表。

负载型金纳米粒子催化剂对水煤气转化反应、Cl 的催化氧化反应、不同类型的不饱和烃的加氢反应和某些醇类的液相氧化反应等多种反应体系均具有良好的催化作用,在化工和精细化工领域是很有工业应用前景的催化剂。金催化剂可催化的化学反应很多,下面选择其中的一些成功例子,概括地进行介绍。

A 催化 CO 为 CO_2

近 10 年的研究表明,当纳米 Au 颗粒通过沉积或共沉淀方式负载到金属氧化物上时,催化活性很高,尤其在低温(小于 400 K)催化氧化 CO 为 CO_2 的过程中,其催化能力和效率比其他贵金属高得多。作为载体的金属氧化物可以是 Al_2O_3、TiO_2、Fe_2O_3 或 SiO_2 等,其中 TiO_2 用得最多。Au/金属氧化物催化剂催化氧化 CO 的机理目前尚无定论,日本科学家提出的分温度催化机理认为,CO 和 O_2 在催化剂表面的反应部位随温度的不同而变化,当温度低于 200 K 时,在 TiO_2 的表面以及 TiO_2 与 Au 颗粒的界面上覆盖着一层碳酸盐物相,CO 和 O_2 仅在 Au 颗粒的原子台阶(step)和边角部位发生反应,此时反应的表观活化能接近于 0 kJ/mol。只要 Au 颗粒足够小,Au 颗粒在任何温度下均有催化活性。已经观测到无载体的30 nm的 Au 纳米粒子在 200 K 时催化氧化 CO 的活性,测得其表观活化能接近于 0 kJ/mol。当温度高于 300 K 时,CO 和 O_2 在 TiO_2 与 Au 颗粒的交界面上发生反应,此时 CO 吸附在 Au 颗粒的表面而 O_2 吸附在载体的表面,反应的表观活化能仍接近于 0 kJ/mol,但反应速度比在金表面上快得多。当温度处于 200 ~ 300 K 时,CO 和 O_2 在部分覆盖着碳酸盐物相的 TiO_2 与 Au 颗粒的交界面上发生反应,覆盖着碳酸盐物相的表面积随温度而变化,使得反应的表观活化能增加到约 30 kJ/mol。分温度催化机理可用如下化学反应式表示。

200 K 以下温度,反应在 Au 表面发生:

$$Au(s)—CO + Au^{\delta+}(s)—O_2^{\delta-} \longrightarrow CO_2(g) + Au(s) + Au^{\delta+}(s)—O^{\delta-}$$

$$Au(s)—CO + Au^{\delta+}(s)—O^{\delta-} \longrightarrow CO_2(g) + 2Au(s)$$

$$Au(p)—CO + Au^{\delta+}(p)—O_2^{\delta-} \longrightarrow CO_2(g) + Au(p) + Au^{\delta+}(p)—O^{\delta-}$$

$$Au(p)—CO + Au^{\delta+}(p)—O^{\delta-} \longrightarrow CO_2(g) + 2Au(p)$$

300 K 以上温度,反应在界面发生:

$$Au(p)—CO + TiO_2(p)—O_2^{-} \longrightarrow CO_2(g) + TiO_2(p) + e + Au^{\delta+}(p)—O^{\delta-}$$

$$Au(p)—CO + Au^{\delta+}(p)—O^{\delta-} \longrightarrow CO_2(g) + 2Au(p)$$

300 K 以下温度的伴随反应:

$$Au(p)—CO + TiO_2(p)—O_2^{-} + e \longrightarrow Au(p) + TiO_2(p)—CO_3^{2-}$$

(符号 s:step,p:perimeter,g:gas phase)。

B 丙烯的环氧化

环氧丙烷(PO)是一个重要的化工原料,主要用作生产聚氨酯和多元醇的原料。世界每年的 PO 产量约为 350 万吨,贸易额达到 70 亿美元。目前,工业上以 Cl_2 或有机过氧化物作为氧化剂,使用两步反应法实现丙烯的环氧化,反应副产物很多。在存在 O_2 和 H_2 的气相中,负载型 Au 纳米粒子能够催化丙烯为 PO,环氧化只需一步反应即可完成,而且除了水以外不产生其他副产物。在丙烯环氧化过程中,使用 Au 纳米粒子催化剂必须考虑 4 种重要因素。

(1) 所用 Au 纳米粒子催化剂必须用沉积—沉淀法(DP)制备。浸渍法所得 Au/TiO_2 催化剂只能使丙烯完全氧化为 H_2O 和 CO_2,而不能选择性氧化为 PO。DP 法所得 Au/TiO_2 催化剂能够高效率地使丙烯转化为 PO,反应的选择性高达 90%。其原因可能是浸渍法所得的催化剂中约几十纳米直径金的球形纳米粒子只是简单地与更小的 TiO_2 粒子混合,而 DP 法所得催化剂中半球形的 Au 纳米粒子与 TiO_2 粒子在 TiO_2 的光滑平面上能够很紧密地接触,见图 90-7。

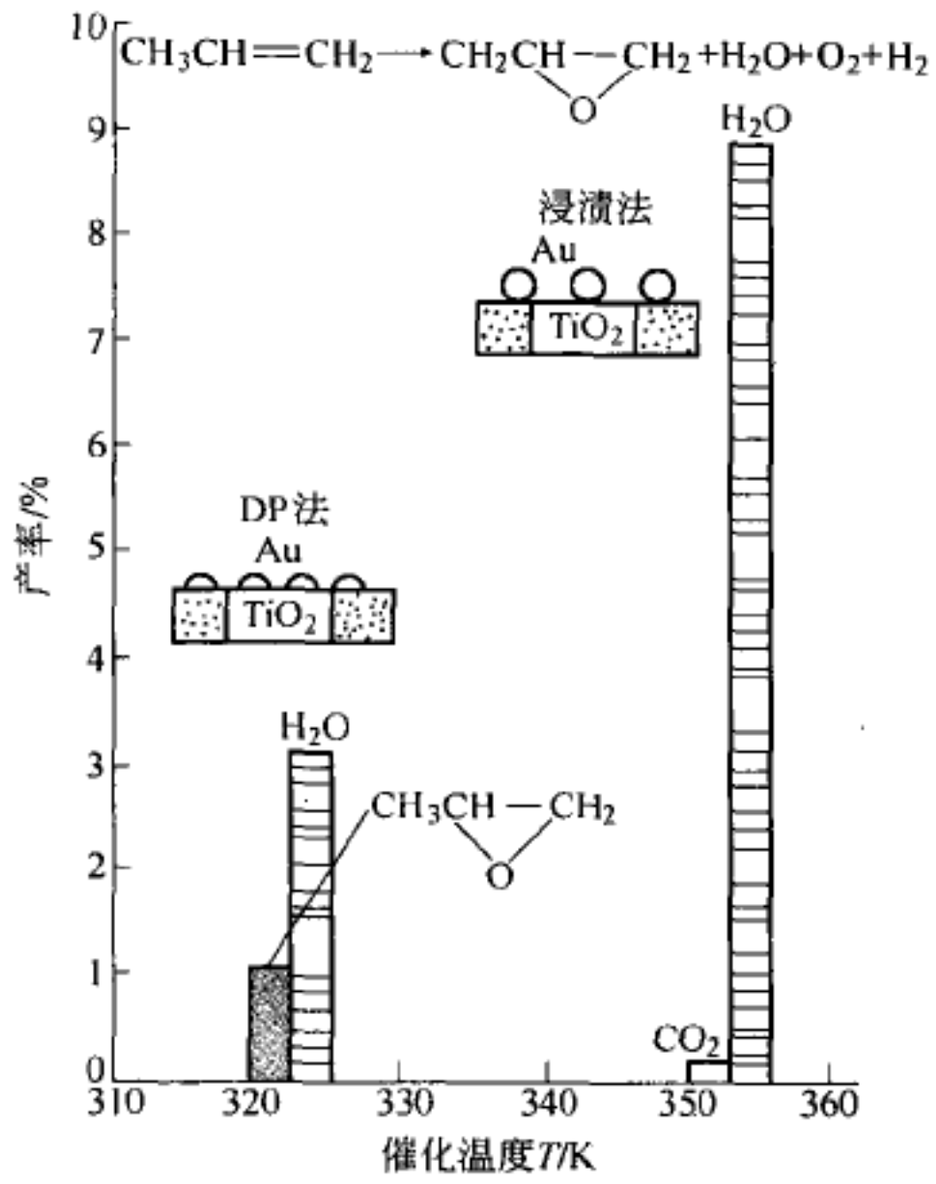


图 90-7 浸渍法和 DP 法所得 Au/TiO_2 催化剂的结构对丙烯环氧化的影响

(2) 必须恰当选择载体材料。在单金属氧化物载体中,只有 TiO_2 能够使金具有选择性催化氧化丙烯为 PO 的特性,而且 TiO_2 的晶体结构必须是锐钛矿型而不能是金红石型或无定型。但是,负载于锐钛矿型的金仅在温度低于 373 K 时才有催化选择性,这一温度比 PO 的沸点(307 K)高不了多少,因此丙烯的转化率不高。将 Ti 沉积于 SiO_2 或使用一系列的钛硅酸盐作为金粒子的载体,可使金选择性催化丙烯环氧化的温度提高到 473 K,转化率接近 5%。钛硅酸盐中,Ti/Si 原子的个数之比必须处于 1/100 ~ 3/100 之间,以确保 Ti 离子在基底中处于相互分离状态。Ti 沉积于 SiO_2 所得载体中 Ti/Si 原子的个数之比也必须处于这一范围。载体的孔体积、孔分布和比表面积对负载的 Au 纳米粒子的催化活性和选择性影响很大。

(3) Au 纳米粒子的大小必须适中。粒子尺寸太大,Au 颗粒的表面原子所占的比例太少,影响金的催化活性,但粒子过小,金催化剂的选择性会发生变化。当 Au 纳米粒子小于 2 nm时,丙烯氢化为丙烷。

(4) 添加剂的选择和使用。当钛硅酸盐作为载体,金以沉积—沉淀方式负载时,如果将 Na^+ 和 Cl^- 完全清洗掉,将得到脱水环氧丙烷而不是 PO,而将 $Au(OH)_3$ 前驱体通过简单过滤形式沉积到钛硅酸盐,不进一步洗涤却能够选择性得到 PO。这一结果明确表明,碱金属和(或)氯化物在丙烯的选择性环氧化过程中起着重要作用。有报道说:碱金属和碱土金属氯化物是丙烯环氧化很好的促进剂,但碱金属和(或)氯化物的最佳用量以及作用机理目前尚不清楚。在丙烯的直接气相环氧化过程中,金催化剂的逐渐失活是一个必须解决的问题。金催化剂失活的部分原因是在催化剂表面积累了酸性或有机金属物相。失活的金催化剂即使在空气中煅烧至 573 K,烧掉残留于表面的碳氢化合物,其活性仍然难以完全回复到起始

状态。金催化剂的失活可能与 Au 纳米粒子的体积增大有关。

C 不饱和碳氢化合物的氢化

大多数金属催化剂的结构对不饱和碳氢化合物的氢化反应比较迟钝，负载型金催化剂也是如此。但是，金催化剂的一个明显特征是其部分氢化非常有选择性：在不饱和醛的氢化中，当 Au 纳米粒子的粒径大于 2 nm 时，对 C = O 的氢化选择性比对 C = C 高 40% ~ 50%。乙炔在 Au/Al_2O_3 上和丙烯醛在 Au/TiO_2 和 Au/ZrO_2 上的氢化反应中，金催化剂的催化活性随着 Au 纳米粒子粒径的减小而增加。这意味着金的金属本质对不饱和碳氢化合物的氢化反应有着重要影响。

D 液相反应

在 $MeOH - H_2O(6:4)$ 溶剂中乙二醇氧化为酸，金/活性炭催化剂比其他贵金属催化剂更有活性和选择性，且在化妆品和食品工业得到一定应用。除活性炭外，以 Al_2O_3 和 TiO_2 为载体也能使 Au 纳米粒子具有很高的活性和选择性。有意思的是，在液相反应中并非 Au 颗粒越小催化活性越大。以活性炭为载体，Au 颗粒直径为 7 ~ 8 nm 时，催化剂的活性最大；以 Al_2O_3 和 TiO_2 为载体，Au 颗粒活性最大时的粒径稍小。这可能是粒径小的金粒子很容易固定在炭颗粒的界面上，比位于外表面的大颗粒金在液相中更难以接近反应溶液。此外，非负载型 Au 纳米粒子也能在液相反应中表现出独特的催化特性。

E 水 - 气转换反应

低温水 - 气转换反应在汽车用高分子电解质燃料电池和民用电热系统中有很好的应用前景，正日益引起人们的关注。与市场上基于 Ni、Cu 催化性能的催化剂（水 - 气转换温度分别为 900 K 和 600 K）相比较，负载型金催化剂的突出优点是能够在低至 473 K 的温度起催化作用。Au/Fe_2O_3 和 Au/ZrO_2 的催化活性较高，并且载体的结晶度越高，催化活性越高。迄今为止，只有第Ⅳ副族的金属氧化物 TiO_2 和 ZrO_2 以及 Fe_2O_3 作为载体时 Au 纳米粒子才对水 - 气转换反应有催化活性，且这些金属氧化物的结晶度对催化活性有明显的影响，但其原因尚不清楚。

从上面的例子来看，金催化剂对许多不同类型的反应都有独特的催化性能，包括氧化还原、选择加氢等。相信在不久的将来，金催化剂必然会较大规模地进入实用催化剂的行列，因此有关金催化剂的新催化反应的应用开发研究是不容忽视的。同时，从已有的研究工作来看，金催化剂的性能与其制备方法和载体的选择关系密切，性能良好的催化剂金的粒径一般小于 5 nm，最佳的粒径大约在 2 ~ 3 nm，但其原因目前尚不完全清楚。究竟是因为粒径变小以后金的电子性质发生了变化，还是催化剂上形成了新的表面反应活性位使催化反应机理改变了，尚有待进一步阐明。另外，如何防止超细金粒子的烧结，增加催化剂寿命，也是这类催化剂存在的共同问题。总之，要解决这些问题，掌握有关的规律，还需要进行大量深入细致的理论和试验研究工作。当然，在此过程中必然会积累许多新的知识和信息，对催化科学与纳米技术相结合产生长远的影响。

90.2.2.2 钯催化剂的应用

电催化氧还原是一直为化学家瞩目的研究领域。研究主要目的之一是寻找合适的氧电极反应催化剂，并使之能够应用于燃料电池中。与裸金电极相比，沉积有 Pd 纳米粒子的金电极对氧催化有两个重要催化特征：（1）氧化还原电位显著正移，而且该电位从 -180 mV 和 -450 mV（裸金电极）正移到 -100 mV；（2）峰电流明显增加。在裸金电极上，可观察到

两个峰,说明氧先是经两个电子还原生成过氧化氢,然后又经两个电子还原生成水。而在沉积有 Pd 纳米粒子的金电极上,氧只有一步还原,该试验结果与用恒电位极化法在金电极上制备 Pd 纳米粒子对氧的催化结果相类似。该反应已被证明是一个四电子氧还原过程,所以峰电流很高。这说明沉积有 Pd 纳米粒子的金电极比裸的金电极催化活性有显著提高。

2,4,6,8,10,122 六硝基 22,4,6,8,10,122 六氮杂异伍兹烷(HNIW)作为目前威力最大的单质炸药,日益受到各国国防和航空工业的重视。HNIW 的合成,大体上分为缩合、催化氢解和硝化 3 个步骤。在原料 2,4,6,8,10,122 六苄基 22,4,6,8,10,122 六氮杂异伍兹烷(HBIW)催化氢解中,催化剂 $Pd(OH)_2C$ (Acros Organics)因制备和回收工艺繁琐而成本较高,是造成 HNIW 生产成本居高不下的主要原因。改进催化氢解的催化剂,对 HNIW 的工业化生产具有重要意义。很多催化剂的催化效率随催化剂颗粒减小到纳米量级而显著提高,$Pd(OH)_2$ 纳米粒子催化活性可望超过 $Pd(OH)_2C$ 催化剂,用于催化氢解中。用自制 $Pd(OH)_2$纳米粒子催化 HBIW 的氢解,反应体系中出现浑浊的时间(近似看作反应终点)短,产率高,催化剂用量小,效果明显优于 20% $Pd(OH)_2C$ 催化剂。以往工作中,所用的 20%$Pd(OH)_2C$ 催化剂制备和回收工艺繁琐、成本较高,且每批催化剂的活性较难控制在同一水平上。改用自制的 $Pd(OH)_2$ 纳米粒子催化 HBIW 的氢解,催化剂的制备和回收简单,对于降低 HNIW 的生产成本十分重要。

90.2.2.3 铂催化剂的应用

铂族金属在汽车及摩托车尾气净化、燃料电池、电子和电器工业、牙科材料及首饰等行业的用量与日俱增。

例如:Pt 催化剂对可以作为燃料电池燃料的甲醇、甲醛和甲酸等有机小分子电催化氧化行为的研究,既具有基础理论研究的意义,又具有广阔的应用前景。自 20 世纪 60 年代以来,备受广大研究者的关注,已有的研究结果表明,对有机小分子有一定电催化氧化活性的主催化剂多为铂族贵金属。因为有机小分子的电化学活性低,它们在氧化过程中产生的毒性中间体强吸附在铂族贵金属表面的催化活性位上,从而大大降低了催化剂的活性。燃料电池中,催化剂 Pt 不但价格昂贵,而且因其储量有限,提高铂的催化效率已成为当前迫切需要解决的问题。由于纳米粒子的比表面积大,表面所占的体积分数大,表面的键态和电子态与颗粒内部不同,表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加,表面活性中心多,这就使得纳米粒子具备了比宏观物质更为优异的催化性能。

美国科学家提出,可以利用纳米材料的催化作用来改进燃料电池的设计,无需继续使用去除一氧化碳的传统做法。据美国科学家发表的一份新闻公报说,燃料电池是通过电气化学反应从氢和氧中提取电能和热能,因此需要电解质膜、气体扩散层、分裂装置等多重复杂结构。低温燃料电池一般需要铂来做催化剂,但在发电过程中,会产生一氧化碳。如果不加以处理,一氧化碳就会使铂催化剂失去效用。为此,制作燃料电池时就需要建立专门的系统,用于将一氧化碳转化成二氧化碳,但这一过程费时、费力。

90.2.2.4 银催化剂的应用

采用光还原沉积贵金属的方法可以制备 Ag/ZnO 复合纳米粒子,并能够应用于光催化氧化气相正庚烷反应中。试验表明,在 ZnO 纳米粒子的表面上沉积适量的贵金属银后,其催化活性大幅度提高,但如沉积过量,反而会使催化活性降低,这主要是由于在半导体粒子表面沉积的过量贵金属成为光生电子和空穴的复合中心,而不再是光生电子的捕获陷阱。

90.2.3 医药行业

90.2.3.1 纳米银抗菌剂在临床治疗中的应用

银是一种亮白色金属,可杀灭细菌、真菌和霉菌。进入21世纪,临床应用银化合物杀菌消毒、抗菌消炎逐渐广泛。例如:磺胺嘧啶银用于治疗烧、烫伤;在日本,应用含氟化二氨银漱口水防治牙周炎、龋齿、口腔溃疡;美国还推出了一种羧酸银与乙醇复配液,经临床研究证实治疗泪管炎、阴道感染、烧伤、细菌性感冒、面部粉刺等效果良好;瑞士某公司将硫酸氢银与过氧化氢复配作皮肤消毒液效果良好。国内外研究人员将纳米材料和技术与银的特性相结合,研制出纳米银材料应用于各领域。

纳米银是以纳米技术为基础研制而成的新型抗菌产品,由于量子效应、小尺寸效应和极大的比表面积,因而具有传统无机抗菌剂无法比拟的抗菌效果,且安全性高、效力持久,是一种具有长效性和耐候性抗菌剂。

有关纳米银杀菌作用的原理,多数学者认为,超细状态银表面积极大,在水中呈现 Ag^+,因此纳米银的杀菌作用主要与银离子有关,可与菌体中酶蛋白中的—SH 迅速结合,供代谢关键酶失活,使致病菌不能代谢而死亡;其次,纳米银可与致病菌 DNA 碱基结合并形成交叉链接,置换嘌呤和嘧啶中相邻氮之间的氢键,使 DNA 变性而不能复制,导致致病菌失活。纳米银的原子排列表面为介于固体和分子之间的"介态",这种活性极强的纳米银微粒具备超强抗菌能力,可杀死细菌、真菌、支原体、衣原体等致病微生物。此外,纳米银又是非抗生素类杀菌剂,目前没有任何细菌对银产生耐药性。

A 在烧烫伤、烧伤植皮中的应用

磺胺嘧啶银(SD - Ag)作为传统治疗烧、烫伤的银制剂,在溶液中起抗菌作用的仅是 Ag^+。Ag^+除了与细菌的一些成分结合外,也与血浆中的蛋白质结合或与 Cl^- 反应而沉淀,导致其抗菌能力下降,而纳米银敷料展示了一种新的银的形式——Ag^+ 与活性银的结合,可为创伤面持续提供一定浓度的动态活性银。

B 在皮肤科的应用

用纳米银祛痘凝胶治疗痤疮,其中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ度痤疮的有效率分别为 100%、77.18% 和 87.15%,无 1 例患者出现不良反应。

C 在口腔科的应用

纳米银抗菌剂可用来防治口腔龋病和黏膜疾病,还可解决牙科材料生产使用过程中易污染的问题。纳米银 - 托玛琳复合材料在治疗牙周病中的疗效观察显示,使用纳米银 - 托玛琳复合材料的受试者牙龈指数显著降低,可见纳米银 - 托玛琳复合材料对于控制牙龈的炎症有显著疗效。

综上所述,纳米银材料由于其量子效应、小尺寸效应和极大的比表面积特性,容易与病原微生物密切接触,从而发挥更大的生物效应,因此具有安全性高、抗菌范围广、持续杀菌时间长等优点。但是,纳米银材料在不加保护剂的常规条件下,容易发生颗粒聚集而失去纳米特性,或被氧化为棕色的氧化银,这些都会影响该材料的抗菌效果。随着人们对其抗菌原理、抗菌活性及生物稳定性研究的进一步深入,将开发出更多安全、有效的纳米银制剂,其在临床的应用将越来越广泛。

90.2.3.2 纳米银抗菌剂在抗菌材料中的应用

随着人民生活水平的不断提高,人们对健康安全的生活方式愈来愈关注,抗菌防病毒成为人们生活中关注的一个热点。在公共场所的一些公用设施经常会有大量大肠杆菌、金黄葡萄球菌等细菌留存,这些细菌可引起痢疾、乙脑、伤寒等疾病,严重威胁着人们的健康。因此,研发高效无毒或低毒的抗菌材料就显得非常重要而且迫切,是一个既有社会意义又有经济前景的课题。银、铜、锌、钛、铅等金属均具有抗菌能力,其中银的抗菌能力居首位,且安全无毒。由于银离子突出的杀菌效果、安全性以及外观颜色,在无机抗菌剂中多以银离子作为抗菌成分。将银制成纳米颗粒会更充分地发挥其抗菌作用,应用领域也会不断扩大。

由于细菌的体积一般为数百纳米,病毒为数十纳米,而纳米银粒径更小,在 25 nm 以下它可以穿透细胞壁与它们用于呼吸的基酶结合,使细菌、病毒窒息而死,不留下改变基因的可能性。所以,纳米银抗菌速效、广谱、无耐药性。纳米银抗菌非织造布及其制品等新材料为承载纳米银的载体,将纳米银高度均匀地分散植入纤维中,使极微小的纳米银不发生团聚。所用纳米银耗材量相对较低,但具有较高的活性和稳定性,有较强的抗菌性能,耐洗涤。纳米银抗菌非织造材料的抗菌活性经国家棉纺织品质量监督检测中心按国际公认的 AATCC100 方法检验,对金黄色葡萄球菌、克氏肺炎杆菌的抑菌率均在 99.9% 以上。同时,中国科学院、中国医学科学院、中国预防医学科学院、香港大学等权威机构对纳米银材料及其制品的抗菌性能检测也都显示出满意的结果,且证实其洗涤数十次功效不减。

国内外已成功地研制出纳米载银抗菌材料。这种材料银颗粒直径大约 90 nm,银含量为 3.4%,在 1223 K 高温下,对革兰氏阳性和革兰氏阴性类细菌有明显抑制作用,将这类颗粒均匀分布于纸张、纤维、木材和塑料中,将使这些材料具有杀菌消毒的作用,其应用十分广泛。因此,可以说载银纳米材料将是第一个实现大规模市场应用的纳米贵金属抗菌材料。载于各种载体中或介孔固体中的纳米银抗菌材料对各种革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌、杆菌和真菌显示了优良抗菌能力,成为新一代高效抗菌材料。但由于银的成本高,而且银离子化学性能不够稳定,使它的应用受到一定影响。

90.2.4 生物分析领域

近年来,纳米颗粒应用于生物体系引起了普遍重视。纳米颗粒的尺寸在 1 ~ 100 nm 之间,具有巨大的比表面、尺寸量子效应和化学反应活性,使其与生物体有特殊的相互作用,并得到了广泛应用。纳米金是研究较早的一种纳米材料,研究中一般将其称为胶体金,由于其良好的生物相容性和无毒副作用,近年来广泛应用于生物分析化学,在生物分子标记和检测、纳米生物传感器和纳米生物芯片等技术的开发和应用方面取得了重要的进展。

90.2.4.1 纳米金探针在 DNA 检测中的应用

核酸特定顺序的测定对于基因和疾病的诊断非常重要。美国西北大学的科学家在完成用纳米金作探针检测寡聚核苷酸的开拓性工作后,又进一步深入研究了影响 DNA 与金纳米粒子结合的热力学因素,以及连接后金纳米粒子光学性质和 DNA 熔化温度的变化情况,为纳米金探针检测 DNA 奠定了理论基础。此后,用纳米金作探针光学法检测 DNA 的研究蓬勃开展起来。

在不断发掘利用纳米金光学特性检测 DNA 的同时,科学家们还注意纳米金介电特性的应用。聚合酶链反应(PCR)是一种体外特定核酸序列扩增技术,是现代分子生物学的试验

工作基础之一。中国科学家第一次系统地研究了基于金纳米粒子的 PCR,该方法可以直接制得连有特定序列和长度的 ss - DNA 纳米金探针。这项研究不仅具有理论意义,而且在核酸分子探针方面将有广阔的应用前景。

采用纳米金作为探针检测核苷酸一般包括以下步骤:(1) 纳米金制备;(2) 烷巯基化寡核苷酸探针的合成与纯化;(3) 3 - 烷巯基或 5 - 烷巯基标记的寡核苷酸在纳米金颗粒上的修饰;(4) 靶序列的测定。

90.2.4.2 纳米金探针在免疫分析中的应用

1971 年,科学家将纳米金颗粒与兔抗沙门氏菌血清结合,用直接免疫细胞化学技术检测沙门氏菌的表面抗原,开创了纳米金免疫标记技术。此后,该技术逐渐发展成 4 大免疫标记技术之一。虽然胶体金颗粒呈红色至紫色变化,有利于肉眼观察,但直接将其用于光学检测灵敏度仍受到限制。目前,许多科研单位和公司都致力于发展纳米金定性或半定量的快速免疫分析技术。它是 20 世纪 90 年代发展起来的快速、直观和操作简便的一种检测技术。其原理是利用金纳米粒子作为探针,通过抗原抗体的特异性反应,使检测信号得到放大,从而达到对抗原的快速灵敏检测。

90.2.4.3 纳米金探针在单细胞分析中的应用

细胞是生命体结构与生命活动的基本单位,没有细胞就没有完整的生命。一切生命的关键问题都要到细胞中去寻找答案。目前,细胞研究已经从单细胞整体提高到分子水平,把细胞看作是物质、能量、信息过程的结合,并在分子水平上深入探索细胞的生命活动规律。纳米金由于具有良好的稳定性、细胞穿透性以及易与生物大分子偶联等优点,特别适合于目前单细胞研究发展的需要。纳米金作为免疫标记物在电镜检测中应用十分广泛,用高电子密度的纳米金标记抗体能增强显色效果,在电子显微镜下能准确定位抗原在细胞内外的分布位置。纳米金还作为标记物用于原位细胞杂交试验来检测细胞中的基因或 DNA 序列,这对于基础研究以及病理学研究都是非常重要的。例如:淋瘤病毒 HPV - 16 与宫颈癌是密切相关的,Her/2 - new 的基因增殖对于乳腺癌诊断与治疗是至关重要的。尽管荧光和比色原位杂交测试已经被广泛使用,相比于其他细胞着色方法,纳米金检测为光镜观察提供了一种优良的黑色着色方法。与荧光法相比,它不需要昂贵的荧光仪器,也不会随着观察时间的延长而漂白或褪色。整合素是一类细胞黏连的受体,具有增加细胞与有益基质的黏连而促进细胞存活的能力。此外,纳米金还用于单细胞中超灵敏的拉曼光谱测定。结合在细胞中的纳米金作为表面增强拉曼散射激活纳米结构,使细胞中相应化学组分的拉曼信号显著增强。这些增强的拉曼信号使得单细胞的拉曼检测在比较短的收集时间内具有 1 μm 的横向分辨率。收集到的拉曼信号可以反映细胞的不同化学组成。因此,活细胞中基于纳米金的拉曼光谱提供了一种灵敏和结构选择性的检测细胞中化学成分的工具。

90.2.4.4 纳米金探针在靶向药物中的应用

纳米药物载体技术是以纳米颗粒作为药物的携带载体,将药物分子包裹在纳米颗粒之中或吸附在其表面。若同时结合靶向药物技术即在颗粒表面偶联特异性的靶向分子如特异性配体和单克隆抗体等,通过靶向分子与细胞表面特异性受体结合,并在细胞摄粒作用下将药物分子引入到细胞内,就可以实现安全有效的靶向给药。此外,随着载药微粒定位问题的解决,不仅可以减少对药物不良反应,而且还可将一些特殊药物输送到机体天然的生物屏障

部位，来治疗以往只能通过手术治疗的疾病。近年来，国内外学者对纳米载体在靶向药物制备中的应用进行了大量的研究。

90.2.4.5 纳米金技术在生物传感器中的应用

生物传感器是生物活性材料（酶、蛋白质、DNA、抗体、抗原、生物膜等）与物理、化学换能器相结合产生的一种快速检测和监控系统。生物传感器具有高度自动化、微型化的特点，对使用者和环境的要求低，在发酵工艺、环境监测、食品工程、临床医学、军事及军事医学等方面得到了广泛应用，特别是在环境监测领域，已被广泛应用于生化需氧量、各种污染物的测定等。生物传感器已成为目前研究的热点之一。在制备生物传感器时，其生物活性材料部分的固化方法有物理或化学吸附法、共价键合法、交联法及包埋法，这些方法在生物分子活性降低、生物分子在基底中的不稳定性以及扩散或聚集、扩散阻力和反应控制等方面存在一定的缺陷，使传感器的灵敏度和选择性的提高受到限制。近年来，发现用纳米颗粒固定化酶是一种比较有效的方法。纳米粒子具有高比表面积、高活性、强吸附力及高催化效率等优异特性，可在增加酶的吸附量和稳定性的同时提高酶的催化活性，使酶电极的响应灵敏度得到提高。所以，传感器也成为纳米颗粒最有前途的应用领域之一。

研究人员根据胶体金的物化性质进一步扩展了纳米金标记的生物检测技术。纳米金具有良好的生物共容性，不会破坏生物体内酶及蛋白质的活性，可用于生物标志与蛋白质浓度的测定。生物传感器由具有分子识别功能的生物敏感膜和换能器组成，生物传感器利用生物分子的特异反应而具有惊人的选择性。纳米金标记光学检测技术是基于纳米金的表面等离子共振效应。纳米金粒子聚集后粒子间距减小，导致了表面等离子体传播模式、传播特性的改变以及局域表面等离子体模式和表面等离子体传播模式的相互作用。这种相互作用同时也受到外周环境介电特性的影响，其表现如出现吸收光谱发生蓝移等现象。因此，美国科学家根据这种特性采用直接的颜色检测法来分析寡聚核苷酸的杂交特性，还通过改变温度，造成生物分子变性，观察到原先聚集的纳米粒子的重新分散，证明纳米金－生物分子聚集过程的可逆性。而从经典的表面等离子体传播模式检测的角度考虑，由于纳米金属颗粒可以结合更多的生物大分子，造成单位面积质量变化增大，也造成了折射率变化增大。

葡萄糖传感器在生物和医学上有极其重要的应用价值。其不仅能用于医学上的疾病监测，而且能用到化工、食品工业的检测之中，用途广泛，是世界上重点开发的产品之一。为了快速、准确、稳定地测定葡萄糖浓度，原有的葡萄糖传感器已不能满足要求。在葡萄糖生物传感器的研制中，葡萄糖氧化酶（GOD）的固定化技术是影响传感器性能的重要因素之一。用超细颗粒固定化酶是最有前途的方法之一。纳米粒子具有高比表面积、高活性、强吸附力及高催化效率等优异特性，可在增加酶的吸附量和稳定性的同时提高酶的催化活性，使酶电极的电流响应灵敏度得到大幅度的提高。中国科学家把憎水银－金纳米颗粒引入到葡萄糖电极研究中，并用易成膜的聚乙烯醇缩丁醛（PVB）作辅助膜基质，进行葡萄糖氧化酶（GOD）的固定化研究，其结果表明，憎水银－金纳米颗粒可以显著提高 GOD 酶电极的响应灵敏度。并且，这种在无机纳米颗粒中固定酶的方法 GOD 用量少、操作方便、不需要昂贵的实验设备、易于工业化，从而为纳米生物传感器的组装开发提供了可能性。用憎水 Ag－Au 颗粒固定酶的电极既具有良好的传递电子的能力、催化能力，又具有纳米颗粒表面的强吸附和反胶团固酶提供的优良微环境的特点，因此其电极响应的灵敏度大大高于未引入颗粒固酶电极的响应灵敏度，见图 90-8。加入纳米颗粒的酶电极的电流响应值要高于用 10 倍量

GOD 的酶电极的响应值。对成本进行估算，加入纳米颗粒的成本仅为多用酶的成本的 1/440。也就是说，降低了如此多的成本，可以做出比高成本电极性能更高的酶电极。

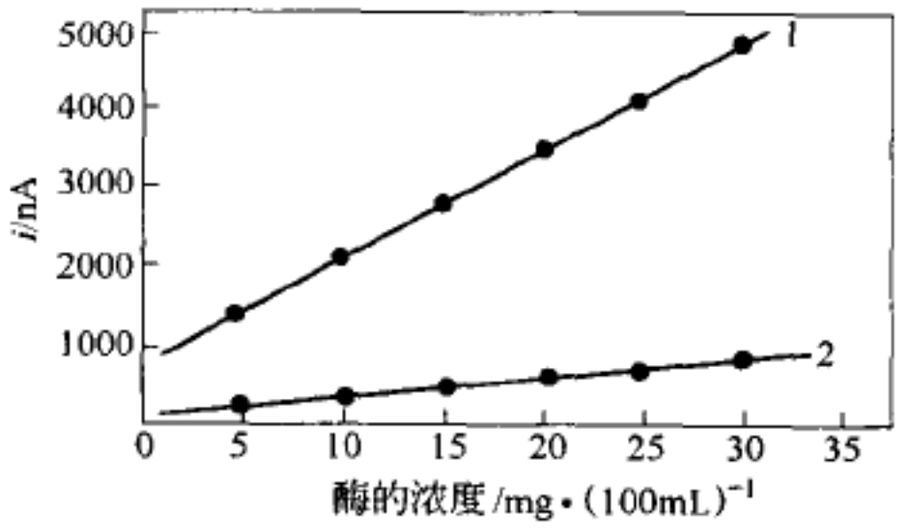


图 90-8 酶电极的响应电流对比

1—加入金纳米颗粒的酶电极；2—未加金纳米颗粒的酶电极

纳米尺寸上的生物分析化学是当今国际分析科学领域研究的前沿及发展方向。纳米金作为纳米粒子中应用较为成熟的纳米探针，在当今的生物分析化学中起着举足轻重的作用。当前生命科学中有许多新的领域亟须开展生物分析化学研究，如临床医学诊断和病理研究，在分子水平上研究和理解病变的机理，实现可定向输送和释放的靶向性药物等这些都为未来纳米金的应用指明了方向。但是，如何在微观尺寸上使纳米金探针的信号放大，使人们可以利用传统的仪器进行检测是未来要解决的主要问题之一。同时，生物分析化学边缘学科的特点，也要求分析工作者掌握多种知识，加强知识创新，促进开发应用。

90.2.5 电分析化学

金溶胶是以稳定形式存在于溶液中的纳米金粒，在胶粒表面吸附有阴离子而带有负电荷。由于具有比较高的稳定性和催化性能，含 Au 溶胶的纳米复合修饰电极、采用化学镀的方法制成金纳米通道阵列等在生物体的电化学分析领域得到了广泛应用。

基于纳米金催化性质的检测技术是随着纳米金直径减小，比表面积增大，表面原子数增多及表面原子配位不饱和性导致大量的悬键和不饱和键等，这就使得纳米金具有很大的生物活性和很好的催化作用，并且提高化学反应的选择性。因为金的氧化还原电位为 +1.48 V，有极强的夺电子能力，对于那些氧化还原电位较小的生物大分子参加的生化反应，具有很强的催化作用，能明显提高生物大分子的活性。因此，也可以通过对生物大分子活性的变化，测定纳米金标记抗体的浓度。例如：应用纳米金增强葡萄糖酶的活性，研究发现，当颗粒小到一定程度时，葡萄糖酶分子与纳米金能够发生电子传递，进而影响葡萄糖酶的催化能力，所以纳米金修饰的葡萄糖酶可以增强葡萄糖酶的催化活性，提高灵敏度。事实上，纳米金对生物分子的影响更为复杂，还可能直接参与生物分子的氧化还原反应。这方面的研究还在不断深入之中。

基于纳米金高密度特性的检测技术是由于纳米金密度比较大，金标记的抗体/抗原与相应的抗原/抗体结合后，复合物的质量有较大变化，可以用来提高石英晶体微天平、声表面波等生物传感器的灵敏度。虽然目前的研究对于这种灵敏度提高还只停留在 2 ~ 3 倍，但是纳米金标记抗体可以形成分子量巨大的复合物，对提高检测灵敏度还具有很大的潜力。

纳米金标记对生物分子的活性影响较小，且能标记很大一部分生物分子，是非常理想的标记物。纳米颗粒具有显著的生物效应。超细纳米颗粒的加入能明显地提高葡萄糖生物传感器的响应电流和稳定性，而且颗粒愈细效果愈明显，但是其机理却是有待阐明的。随着不断深入研究，必将会使纳米金得到进一步应用。研究者正在为此作出努力，如对纳米金 - 非导电高分子自组织多层膜导电性能的研究表明了纳米金单电子隧道效应的存在；将纳米金

用于 DNA 微阵列的固定化等。总之,纳米金的生物检测技术具有很好的发展前景,并且日益引起人们的广泛重视。

90.2.6 其他行业

贵金属纳米材料在工业、医药卫生行业、科学研究等领域的应用,已经发展得较为成熟并形成一定的规模。除此之外,有关贵金属纳米材料的应用研究仍然是科学家们关注的热点,研发更易产业化、开发市场需求的新型纳米银产品受到研发人员的极大关注,新的发现和发明不断涌现。新的各种功能性产品的生产,无疑推进了新产业的发展和新市场的开拓。

在氧化硅薄膜中掺杂适量的纳米银,可使镀这种薄膜的玻璃有一定的光致发光性。

在高强度的电磁辐射作用下,光学材料存在非线性效应,而非线性光学材料在全光学通讯、全光学计算机和信息处理等方面具有重要作用。近几年,该类材料的研究已引起材料科学界的兴趣,并进行研究和开发。纳米掺杂微晶半导体玻璃是应用最为广泛的三阶非线性光学材料。研究重点是控制半导体微晶的尺寸(10 nm 以下)和分布均匀性,达到粒径均匀,尺寸小及分布均匀的要求。其中,尺寸在 4 ~ 6 nm 的 CdS 具有优良的非线性性能。除此之外,纳米贵金属粒子 Ag、Au 和 Pt(小于 10 nm)也具有高的三阶非线性极化率。

目前,正在研究 Ag、Au、Pt 纳米粒子掺杂有机改性硅酸盐的新型光学材料。对含胶体金玻璃的光学性能研究表明,这种光学玻璃具有光开关、光闸、光学滤波器、梯度透镜和波导管所希望的光学性质,可用于制造上述光学器件。由于金粒中能带间跃迁引起的吸收,将产生快速非线性特性,所以含包覆 Ag、Au、Cu 的半导体微晶玻璃也将在玻璃光纤开发中起十分重要的作用。含金微粒(包括含 Ag、Cu)玻璃具有美丽的色彩,红宝石色彩的含金玻璃器皿深受人们的喜爱,将有巨大的市场,同时在建筑装饰材料中还有重要应用。随着人们物质生活水平提高,对高档次玻璃产品的需求也将增大。

银与银合金纳米晶块体材料是近年来发展的新型银材,它们比银粗晶材料具有更高的强度性质,可发展为高强度纳米晶实体材料。利用共晶组织和采用大变形制备的 Cu - Ag 纳米纤维复合材料具有高强度(大于 15 GPa)和高电导率(大于 60% IACS),可用作高强脉冲磁场导体材料。

纳米微粒具有抗紫外线、吸收可见光和红外线、高强度、高韧性、良好的导电性或静电屏蔽效应、抗菌、灭菌、除臭等优异功能。纳米材料与传统材料进行复合或合成可研制出功能性纤维、抗菌非织造布产品、保暖内衣、防紫外线服装、屏蔽红外线军服、光敏及热敏迷彩服等。

铂、钯具有很强的以金属氢化物形式储氢的能力,纳米铂族金属管有很高的比表面积,是很理想的储氢材料。

纳米 Ag 粒子与原子氧(O)反应灵敏,很有可能成为一种探测空间原子氧(O)的新型测量仪器。

贵金属纳米材料是正在深入研究与快速发展的新型材料,许多新的性能与应用将逐渐显示与开发出来。像传统贵金属材料一样,贵金属纳米材料将在高新技术和工业应用中创造新的辉煌。

参考文献

[1] 夏传义. 贵金属电镀技术发展动态[J]. 电镀与涂饰,1996,15(4):41 ~49.

[2] 周全法. 贵金属深加工及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
[3] 孔昭斌,海宏安,梅睿,等. 一次氰化物镀银故障处理[J]. 电镀与环保,2006,26(5):46.
[4] 郑瑞庭. 氰化镀银工艺中的几个技术问题[J]. 电镀与涂饰,2001,20(6):58 ~ 61.
[5] 汤智慧,李斌,张晓云,等. 银 - 锑合金电镀工艺研究[J]. 航空材料学报,2000,20(3):78 ~ 83.
[6] 屠振密. 电镀合金原理与工艺[M]. 北京:国防工业出版社,1995.
[7] 曾华梁,吴仲达. 电镀工艺手册[M]. 北京:机械工业出版社,1993.
[8] 张永俐. 半导体微电子技术用贵金属材料的应用与发展[J]. 贵金属,2005,26(4):49 ~ 56.
[9] 邵文柱,崔玉胜,杨德庄. 电接触材料的发展与现状[J]. 电工合金,1999(1):11 ~ 35.
[10] 张为军,堵永国,胡君遂. 银金属氧化物触点材料电气性能研究[J]. 电工材料,2007(1):3 ~ 6.
[11] 黄路,张玉奎,周晓时. 贵金属电子浆料的研究及发展[J]. 有色金属与稀土应用,1996(4):1 ~ 12.
[12] 于凌宇. 世界片式元器件产业发展走势[J]. 印制电路与贴装,2000(7):52 ~ 54.
[13] 文争. 电子功能陶瓷技术——温度敏感陶瓷、压敏陶瓷[J]. 电子科技大学学报,2006,35(1):8.
[14] 田东旭,王浩静,王心葵. Pd/Ce/Al/蜂窝陶瓷催化剂制备方法的研究[J]. 无机化学学报,2001,17(4):527 ~ 532.
[15] 徐刚. 多层陶瓷器件现状和未来的挑战[J]. 混合微电子技术,2006,17(1):54 ~ 61.
[16] 袁晓玲,曾锦萍,梅光泉. 贵金属配合物在医药领域中的应用[J]. 稀有金属,2005,29(4):418 ~ 423.
[17] 周全法,刘维桥,尚通明. 贵金属纳米材料[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
[18] 陈景,张永俐,李关芳. 贵金属——周期表中一族璀璨的元素[M]. 北京:清华大学出版社,2002.

附　录

贵金属生产技术实用手册

第 1 篇　总论
第 2 篇　贵金属矿床
第 3 篇　贵金属采矿
第 4 篇　贵金属选矿
第 5 篇　金银冶金
第 6 篇　铂族金属冶金
第 7 篇　尾矿设施
第 8 篇　矿井提升及选矿机电设备
第 9 篇　贵金属二次资源的回收与利用
第 10 篇　贵金属取样与测试
第 11 篇　黄金工业环境保护
第 12 篇　贵金属技术经济及案例
第 13 篇　贵金属化工产品深加工
第 14 篇　贵金属材料的应用与发展
● 附　录

附录1　世界主要贵金属市场及各地交易时间

附表1　世界主要贵金属市场及各地交易时间

交易所(中心)名称		所处地区(国家)	交易时间(北京)	交易品种	备　注
中　文	英　文				
上海黄金交易所	Shanghai Gold Exchange	中国	9:00—11:30,13:30—15:30(周一至周五),21:00—2:30(周一至周四)	黄金、白银、铂金等	于2002年10月30日开业
纽约商品/商业交易所	The New York Mercantile Exchange,Inc.	美国	20:20—03:00(夏) 21:20—04:00(冬)	14个品种,含黄金、白银、铂、钯等贵金属	20世纪70年代发展起来的,是世界上最大的黄金期货交易中心
伦敦金银协会市场	London Bullion Market Association	英国	15:30—23:30(夏) 16:30—00:30(冬)	黄金、白银、铂金、钯金等	成立很早,最大的黄金交易市场
东京工业品交易所(Tocom)	Tokyo Commodities Exchanges	日本	08:30—14:30	黄金、白银、铂金、钯金等	世界最大的铂金交易所,成立于1951年2月23日
香港金银贸易市场	The Chinese Gold & Silver Exchange Society	中国	09:00—16:30	黄金、白银	成立于1910年
苏黎世黄金市场	Zurich Gold Exchange	瑞士	15:00—23:00	黄金	成立于二战后,是世界最大的私人黄金存储中心
新加坡黄金市场	Singapore Gold Market	新加坡	09:00—16:00	黄金等	1969年4月成立

附录 2　历年黄金价格

附表 2　历年黄金价格　（美元/盎司）

年　份	最低价	最高价	平均价	备　注
1900—1933	20.67	20.67	20.67	美国金本位政策
1934—1944	35	35	35	美国金本位政策
1945—1970	35	35	35	美国金本位政策
1971—1974	35	200	100	价格与美元脱钩剧烈变化
1975	128.75	186.25	161.03	
1976	103.50	140.35	124.82	
1977	129.4	168.15	147.72	
1978	166.3	243.65	193.24	
1979	216.55	524	306.67	
1980	474	850	612.74	
1981	391.25	599.25	459.75	
1982	296.75	488.5	375.8	
1983	374.25	511.5	424.12	
1984	303.25	406.85	360.36	
1985	284.25	340.9	317.27	
1986	326	442.75	367.94	
1987	390	502.75	446.07	
1988	389.05	485.3	436.77	
1989	355.75	417.15	380.79	
1990	345.85	421.4	383.59	
1991	344.25	403.7	362.26	
1992	330.2	359.6	343.95	
1993	326.1	406.7	359.82	
1994	369.65	397.5	384.15	
1995	372.45	395.55	384.05	
1996	367.4	416.25	387.87	
1997	293	367.8	331.29	
1998	273.4	313.15	294.09	
1999	252.1	340	267.2	
2000	263.8	312.7	279.11	
2001	253	297	275	
2002	276	352	314	
2003	319	430	374	
2004	372	460	416	
2005	406	552	478	
2006	541	733	637	
2007	603	847	725	
2008	681	1033	857	

附录3　主要的贵金属矿物

附表3　主要的贵金属矿物

类　别	名　称		化学式	主要元素质量分数/%	重要元素质量分数/%	晶系结构	密度/$g \cdot m^{-3}$	颜　色	莫氏硬度
	中　文	英　文							
自然元素类	自然金	Gold	Au	Au > 80	Ag 4 ~ 15	等轴	15.6 ~ 19.3	黄金色	2 ~ 3
	银金矿	Electrum	Au,Ag	Au 50 ~ 80	Ag 20 ~ 50	等轴			
	金银矿	Kustelite	Ag,Au	Au 20 ~ 50	Ag 50 ~ 80	等轴			
	含铂自然金	Platinum gold	Au,Pt	Au 84.6 ~ 95.55	Pt 0 ~ 15	等轴			
	含钯自然金	Palladium gold	Au,Pd	Au 84.6 ~ 95.55	Pd 0 ~ 12.3	等轴			
	银	Silver	Ag	Ag 100			10 ~ 10.5	银白	
	自然银	Silver	Ag	Ag 72.1 ~ 100.0	Cu 0.11 ~ 0.78, Co 0.18 ~ 2.05		10.1 ~ 11.1	银白	2.5 ~ 3.0
	自然铂	Platinum	Pt	Pt 84 ~ 98	Ir 0 ~ 0.5, Rh 0 ~ 1.7, Au 0 ~ 4.5		21.5	银白 – 钢灰	4 ~ 4.5
	自然钯	Palladium	Pd	Pd 86.2 ~ 100	Pt 0 ~ 1.6, Rh 0 ~ 3.0, Os 0 ~ 0.7, Ru 0 ~ 0.2, Ir 0 ~ 0.2		10.84 ~ 11.97		4.0 ~ 4.5
	自然钌	Ruthenium	Ru	Ru 91.1 ~ 100					
金属互化物类	β – 汞金矿	β-mercury-gold	$(Au,Ag)_3Hg_2$	Au 56.91	Hg 39.92, Ag 3.17	六方			
	四方铜金矿	Crprian gold	Cu Au	Au 75.18	Cu 23.74	四方			
	铂铁矿	Iron-platinum	$PtFe_2$ – Pt < 2Fe	Pt 62.1 ~ 83.5	Pd 0 ~ 1.6, Rh 0 ~ 1.9, Ru 0 ~ 0.3, Au 0 ~ 3, Ag 0 ~ 3	等轴	12 ~ 15		4 ~ 4.5
	铜铂矿	Cuproplatinum	Pt_4Cu_5	Pt 68.5 ~ 73.8		等轴	14.5		3.5

续附表 3

类 别	名 称		化学式	主要元素质量分数/%	重要元素质量分数/%	晶系结构	密度/g·m^{-3}	颜 色	莫氏硬度
	中 文	英 文							
金属互化物类	铱铂矿	Iridioplatina	$Pt_2Ir - Pt_{12}Ir$	Pt 48.3 ~ 77, Ir 7 ~ 27.8	Ru 0 ~ 68, Pd 0 ~ 0.79, Rh 0 ~ 6.86, Os 痕 ~ 11.6, Ag 0 ~ 1		17 ~ 19.5		4.13 ~ 5.9
	锇铱矿	Osmiridium	$IrOs - Ir_4Os$	Ir 46.8 ~ 77.2, Os 18 ~ 49.3	Ru 0 ~ 7.6, Rh 0 ~ 4.44				
	铱锇矿	Irosite	$Os > Ir - Os_{6.5}Ir$	Os 41.8 ~ 86.5, Ir 12.3 ~ 48.9	Pd 0 ~ 1.73, Pt 0 ~ 23.0 Rh 0 ~ 4.44, Pt 0 ~ 23.0, Pd 0 ~ 1.73	六方	20 ~ 22.5	锡白 - 浅灰	6.0 ~ 6.7
	锡铂矿	Stannoplatinite	Pt_3Sn_2	Pt 63	Pd 1.12, Au 0.1				3 ~ 4
	锑钯矿	Stibiopalladinite	Pd_3Sb	Pd 70.35 ~ 73	Rh、Pt、Au、Ag 痕		9.0 ~ 9.5		4 ~ 5
碲化物类	碲金矿	Calaverite	$AuTe_2$	Au 43.59	Te 56.41	单斜	9.1 ~ 9.4	古铜黄色	2.5 ~ 3
	针碲金银矿	Sylvanite	$AuAgTe_2$	Au 24.19	Ag 13.22, Te 62.59	单斜		银灰 - 浅黄	
	碲金银矿	Petzite	Ag_3AuTe_2	Au 25.42	Ag 41.71, Te 32.87		9.09		
	碲银矿	Savodinskite	Ag_2Te	Ag 62.9	Te 37.1		8.3 ~ 8.9		2.5 ~ 3.0
	碲铂矿	Nigglite	Pt(SnTe)	Pt 54.8					
	黄铋碲钯矿		Pd(Te, Bi)	Pd 29.5 ~ 45.9	Pt 0 ~ 3.3				2.4 ~ 4.0
	铋碲铂钯矿		$(Pd,Pt)(Te,Bi)_2$	Pd 14.9 ~ 18.7, Pt 6.3 ~ 13.8					
	铋碲镍钯矿		$(Pd,Ni)(Te,Bi)_2$	Pd 11.5 ~ 14.4	Pt 0 ~ 3.8				
硒化物类	硒金银矿	Selenium kustelite	Ag_3AuSe_2	Au 27.2 ~ 27.4	Ag 47.5 ~ 48.6, Se 22.8 ~ 22.4	等轴			
	硒铅银矿	Selenio-lead silver	(Ag, Pb)Se	Ag 43			8.0		2.5
	硒铜银矿	Eucairite	(Ag, Cu)Se	Ag 18.7			7.5		

续附表3

类 别	名 称		化学式	主要元素质量分数/%	重要元素质量分数/%	晶系结构	密度/g·m^{-3}	颜 色	莫氏硬度
	中 文	英 文							
铋化物	黑铋金矿	Maldonite	Au_2Bi	Au 65.36	Bi 34.64	等轴			
锑化物	方锑金矿	Aurostibite	$AuSb_2$	Au 44.74	Sb 55.26	四方			
卤化物类	碘银矿	Iodargyrite	AgI	Ag 46			5.6~5.7		3~4
	角银矿	Keratite	AgCl	Ag 75.3		等轴	5.6	浅色-暗色	1.0~1.5
硫化物类	硫金银矿	Kustelite sulfide	$(Ag_3Au_4)S_2$	Au 44.65	Ag 45.02,S 9.77	四方	7.96		2.84
	辉银矿	Argentite	Ag_2S	Ag 87.1		等轴	7.2~7.4	铅灰	2.0~2.5
	锑银矿	Discrasite	Ag_9SbS_6	Ag 75.6	Sb 9.5		6.0~6.2		2.0~3.0
	脆银矿	Stephanite	Ag_5SbS_4	Ag 68.3	Sb 15.4		6.2~6.3		2.0~2.5
	硫锑铜银矿	Polybasite	$(Ag,Cu)_{16}(Sb,As)_2S_{11}$	Ag 75.6			6.0~6.2		2.0~2.3
	浓红银矿	Pyrargyrite	Ag_3SbS_3	Ag 59.8	Sb 22.5	三方	5.8~5.9	黑红	2.5~3.0
	淡红银矿	Proustite	Ag_3AsS_3	Ag 65.4	As 15.1	三方	5.6	鲜红	2.0~2.5
	硫银锡矿	Canfieldite	Ag_8SnS_6						
	硫银锗矿	Argyrodite	$3AgS \cdot GeS_2$	Ag 73.5	Ge 8.3		6.1		2.5
	硫钌矿	Ruthenium sulfide	RuS_2	Ru 61~67	Os 0~3,Ir 0~1		6.99		7.5~8.0
	硫铱锇钌矿	Sulfied irosite ruthenium	$(Ru,Os,Ir)S_2$	Ru 18~38.1, Os 18.3~47, Ir 4.5~20.0			7.71~7.76		6.65~8.0
	硫铂矿	Cooperrite	PtS	Pt 77.1~85.6					
	硫镍钯铂矿	Braggite	(Pt,Pd,Ni)S	Pt 58.2~59.1, Pd 18.1~20.87	Ir,Rh 等 0~1		10		6.1~6.8
	硫铂钯矿	Sulfied platinum palladium	(Pd,Pt)S	Pd 55.6~57.7, Pt 17.4~19.4					4.87~5.76
砷化合物类	砷(酸)铂矿	Sperrylite	$PtAs_2$	Pt 50.3~57	Pd 0~痕,Rh 0~1.66	等轴	10.5~10.7	锡白	6.0~6.8
	峨眉矿	Darjeeling gugertree	$OsAs_2$	Os 46.5~51.2	Ru 3.1~4.6, Ir 0.4~1.1,Co 0.1~0.2				

附录 4　常见标准筛

附表 4　常见标准筛

泰勒标准筛		日本 T15	美国标准筛	国际标准筛	(前)苏联筛	英 NMM 筛系标准筛		德国标准筛 DIN－1171		上海标准筛	
网目孔/in	孔径/mm	孔径/mm	孔径/mm	孔径/mm	孔径/mm	网目孔/in	孔径/mm	网目孔/in	孔径/mm	网目孔/in	孔径/mm
		9.52									
2.5	7.925	7.93	8	8							
3	6.68	6.73	6.73	6.3							
3.5											
5.691	5.66	5.66									
4	4.699	4.76	4.76	5						4	5
5	3.962	4	4	4						5	4
6	3.327	3.36	3.36	3.35						6	3.52
7	2.794	2.83	2.83	2.8		5	2.54				
8	2.262	2.38	2.38	2.3						8	2.616
9	1.981	2	2	2	2					10	1.98
					1.7						
10	1.651	1.68	1.68	1.6	1.6	8	1.57	4	1.5	12	1.66
12	1.397	1.41	1.41	1.4	1.4			5	1.2	14	1.43
					1.25	10	1.27			16	1.27
14	1.168	1.19	1.19	1.18	1.18				6	1.02	
16	0.991	1	1	1	1	12	1.06			20	0.995
20	0.833	0.84	0.84	0.8	0.8	16	0.79			24	0.823
24	0.701	0.71	0.71	0.71	0.71			8	0.75		

续附表4

泰勒标准筛		日本 T15	美国标准筛	国际标准筛	(前)苏联筛	英 NMM 筛系标准筛		德国标准筛 DIN－1171		上海标准筛	
网目孔/in	孔径/mm	孔径/mm	孔径/mm	孔径/mm	孔径/mm	网目孔/in	孔径/mm	网目孔/in	孔径/mm	网目孔/in	孔径/mm
					0.63	20	0.64	10	0.6	28	0.674
28	0.589	0.59	0.59	0.6	0.6			11	0.54	32	0.56
32	0.495	0.5	0.5	0.5	0.5			12	0.49	34	0.533
					0.425					42	0.452
35	0.417	0.42	0.42	0.4	0.4	30	0.42	14	0.43		
42	0.351	0.35	0.35	0.355	0.355	40	0.32	16	0.385	48	0.376
					0.315						
48	0.295	0.297	0.297	0.30	0.3			20	0.3	60	0.25
60	0.246	0.25	0.25	0.25	0.25	50	0.25	24	0.25	70	0.251
					0.212						
65	0.208	0.21	0.21	0.2	0.2	60	0.21	30	0.2	80	0.2
80	0.175	0.177	0.177	0.18	0.18	70	0.18				·
					0.16	80	0.16				
100	0.147	0.149	0.149	· 0.15	0.15	90	0.14	40	0.15	110	0.139
115	0.124	0.125	0.125	0.125	0.125	100	0.13	50	0.12	120	0.13
					0.106					160	0.097
150	0.104	0.105	0.105	0.1	0.1	120	0.1	60	0.1	180	0.09
170	0.088	0.088	0.088	0.09	0.09			70	0.088		
					0.08	150	0.08			200	0.077
200	0.074	0.074	0.074	0.075	0.075			80	0.075		
230	0.062	0.062	0.062	0.063	0.063	200	0.06	100	0.06	230	0.065
270	0.053	0.053	0.052	0.05	0.05					280	0.056
325	0.043	0.044	0.044	0.04	0.04					320	0.05
400	0.038										

附录 5　松散物料的堆积密度和安息角

附表 5　松散物料的堆积密度和安息角

物　料	堆积密度 /t·m^{-3}	安息角/(°)		物　料	堆积密度 /t·m^{-3}	安息角/(°)	
		运动	静止			运动	静止
烟煤	0.8 ~ 1.0	30	35 ~ 45	锑精矿	1.25 ~ 1.3		
无烟煤(干、小)	0.7 ~ 1.0	27 ~ 30	27 ~ 45	锡精矿	2.7 ~ 3.0		
褐煤	0.6 ~ 0.8	35	35 ~ 50	铅锌烧结块	1.68		
泥煤	0.29 ~ 0.5	40	45	低品位铅锌氧化矿团矿	1.2 ~ 1.4		
泥煤(湿)	0.55 ~ 0.65	40	45				
焦炭(块度 < 100 mm)	0.45 ~ 0.55	35	40 ~ 45	高炉渣	0.6 ~ 1.0	35	50
木炭	0.2 ~ 0.4		37 ~ 45	熔炼反射炉水淬渣(含水 8%)	1.4 ~ 1.5		35 ~ 40
无烟煤粉末	0.84 ~ 0.89						
粉煤	0.5 ~ 0.6		10 ~ 20	铅锌水淬渣(湿)	1.5 ~ 1.6		42
焦粉	0.5 ~ 0.6			黄铁矿烧渣	1.7 ~ 1.8		
磁铁矿	2.5 ~ 3.0	30 ~ 35	40 ~ 45	反射炉斜坡烟道烟尘(水 5%)	1.0		34 ~ 36
赤铁矿	2.0 ~ 2.8	30 ~ 35	40 ~ 45				
褐铁矿	1.6 ~ 2.7	30 ~ 35	40 ~ 45	反射炉漩涡烟尘(含水 12%)	1.3		38 ~ 40
层状氧化铜矿	1.6 ~ 1.65	38					
浸染状含铜黄铁矿	1.9 ~ 2.1	36 ~ 37		转炉渣	1.6 ~ 2.1		15 ~ 20
浸染状铜钼矿	1.65 ~ 1.68			煤灰	0.7		
脉状铜矿	1.65 ~ 1.7			石英石(20 ~ 30mm)	1.4 ~ 1.6		35 ~ 40
多金属硫化矿	1.7 ~ 2.0						
镍矿	1.6 ~ 1.7			石英石(25 ~ 30mm)	1.4 ~ 1.5		40 ~ 45
锡石硫化矿	2.0						
残积砂矿	1.6			石英石(< 10mm)	1.5		35 ~ 38
锑石矿	1.62			石灰石(中小块)	1.2 ~ 1.5		40 ~ 45
钨锑金矿	1.69			石灰石(大块)	1.6 ~ 2.0		40 ~ 45
汞矿	1.5 ~ 1.6	43.5 ~ 44.5		萤石	1.5 ~ 1.7		
铜精矿(含水 6% ~ 8%)	1.6 ~ 1.8		32 ~ 35	磷灰石	1.6		
铅精矿	1.9 ~ 2.4		40	氧化锰矿	2.1	37	
锌精矿	1.3 ~ 1.8		40	生石灰	1.0 ~ 1.4	25	45 ~ 50
铅锌精矿	1.4 ~ 2.0		40	熟石灰(块)	2.0		
铜焙烧矿	1.2		25 ~ 28	熟石灰(干、粉)	0.5 ~ 0.74		
混捏铜精矿	1.9 ~ 2.1			热焦炭	0.48		
铅烧结块	1.8 ~ 2.1			氧化铁粉	3.0		
低品位铅锌氧化矿烧结块	1.2 ~ 1.4			石膏(8 ~ 60mm)	1.35		

附录6　矿浆密度换算表

附表6　矿浆密度换算表

浓度/%	液固比 R	固体密度/t·m^{-3}									
		2.6	2.7	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.2	4.4	4.6
		矿浆密度/t·m^{-3}									
5	19.00	1.032	1.032	1.035	1.036	1.037	1.0375	1.038	1.039	1.040	1.041
6	15.667	1.036	1.039	1.042	1.043	1.044	1.045	1.046	1.048	1.048	1.049
7	13.286	1.045	1.046	1.049	1.050	1.052	1.053	1.054	1.056	1.057	1.058
8	11.500	1.052	1.053	1.056	1.058	1.060	1.061	1.063	1.065	1.066	1.067
9	10.111	1.059	1.060	1.064	1.066	1.068	1.070	1.071	1.074	1.075	1.076
10	9.000	1.065	1.067	1.071	1.074	1.076	1.078	1.080	1.082	1.084	1.085
11	8.091	1.073	1.074	1.078	1.082	1.084	1.086	1.088	1.090	1.092	1.094
12	7.333	1.080	1.082	1.087	1.090	1.092	1.094	1.096	1.100	1.102	1.104
13	6.692	1.087	1.089	1.095	1.098	1.102	1.104	1.106	1.110	1.112	1.113
14	6.144	1.094	1.097	1.103	1.106	1.110	1.113	1.115	1.119	1.121	1.123
15	5.667	1.102	1.104	1.111	1.115	1.118	1.121	1.124	1.129	1.131	1.133
16	5.250	1.109	1.112	1.119	1.124	1.127	1.130	1.134	1.139	1.141	1.143
17	4.882	1.117	1.119	1.128	1.132	1.136	1.140	1.143	1.149	1.151	1.153
18	4.556	1.125	1.128	1.136	1.141	1.146	1.149	1.153	1.159	1.161	1.164
19	4.263	1.133	1.136	1.145	1.150	1.155	1.159	1.163	1.169	1.172	1.175
20	4.000	1.140	1.143	1.154	1.159	1.164	1.168	1.173	1.180	1.183	1.186
21	3.762	1.148	1.152	1.163	1.169	1.174	1.179	1.183	1.190	1.194	1.197
22	3.545	1.157	1.161	1.172	1.178	1.184	1.189	1.193	1.201	1.204	1.208
23	3.348	1.165	1.169	1.182	1.189	1.193	1.199	1.203	1.212	1.216	1.219
24	3.167	1.173	1.178	1.190	1.198	1.204	1.210	1.215	1.224	1.228	1.231
25	3.000	1.182	1.187	1.200	1.207	1.214	1.220	1.226	1.235	1.239	1.243
26	2.846	1.190	1.195	1.210	1.218	1.225	1.231	1.237	1.249	1.251	1.255
27	2.704	1.199	1.205	1.220	1.228	1.236	1.342	1.248	1.258	1.264	1.268
28	2.571	1.209	1.214	1.230	1.239	1.246	1.253	1.260	1.271	1.276	1.281
29	2.248	1.217	1.223	1.240	1.249	1.257	1.265	1.272	1.284	1.289	1.294

续附表6

浓度/%	液固比 R	固体密度/t·m^{-3}									
		2.6	2.7	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.2	4.4	4.6
		矿浆密度/t·m^{-3}									
30	2.333	1.226	1.233	1.250	1.260	1.269	1.276	1.284	1.296	1.300	1.307
31	2.226	1.236	1.242	1.261	1.271	1.280	1.288	1.296	1.309	1.315	1.320
32	2.125	1.245	1.252	1.271	1.282	1.292	1.300	1.309	1.322	1.328	1.334
33	2.030	1.255	1.262	1.282	1.293	1.304	1.313	1.321	1.336	1.342	1.348
34	1.940	1.264	1.273	1.293	1.305	1.316	1.325	1.334	1.350	1.356	1.363
35	1.857	1.274	1.283	1.304	1.317	1.328	1.338	1.348	1.364	1.371	1.377
36	1.778	1.284	1.293	1.316	1.329	1.341	1.351	1.361	1.378	1.385	1.392
37	1.703	1.295	1.304	1.328	1.341	1.354	1.355	1.375	1.393	1.401	1.408
38	1.632	1.305	1.314	1.340	1.353	1.367	1.378	1.389	1.408	1.415	1.423
39	1.564	1.316	1.325	1.351	1.366	1.380	1.392	1.403	1.423	1.431	1.439
40	1.500	1.326	1.336	1.363	1.379	1.393	1.405	1.418	1.438	1.447	1.456
41	1.439	1.337	1.348	1.376	1.393	1.407	1.421	1.433	1.454	1.464	1.472
42	1.380	1.348	1.359	1.389	1.406	1.421	1.435	1.448	1.471	1.480	1.490
43	1.326	1.359	1.371	1.402	1.419	1.436	1.450	1.464	1.487	1.502	1.507
44	1.272	1.372	1.383	1.415	1.433	1.451	1.466	1.480	1.504	1.515	1.525
45	1.222	1.383	1.395	1.429	1.447	1.466	1.481	1.496	1.522	1.533	1.544
46	1.174	1.395	1.408	1.443	1.462	1.481	1.498	1.513	1.540	1.551	1.563
47	1.128	1.407	1.420	1.457	1.477	1.496	1.514	1.530	1.558	1.570	1.582
48	1.083	1.419	1.433	1.471	1.493	1.512	1.529	1.547	1.577	1.589	1.602
49	1.040	1.431	1.446	1.485	1.508	1.529	1.548	1.565	1.596	1.609	1.622
50	1.000	1.444	1.460	1.500	1.524	1.545	1.564	1.583	1.615	1.629	1.643
51	0.960	1.458	1.473	1.515	1.540	1.565	1.583	1.600	1.635	1.650	1.665
52	0.923	1.471	1.487	1.531	1.556	1.585	1.603	1.621	1.656	1.671	1.686
53	0.887	1.484	1.501	1.547	1.573	1.595	1.620	1.644	1.680	1.694	1.710
54	0.852	1.498	1.515	1.563	1.590	1.616	1.639	1.661	1.699	1.715	1.732
55	0.809	1.512	1.530	1.579	1.608	1.634	1.659	1.681	1.721	1.739	1.755
56	0.786	1.526	1.545	1.596	1.626	1.654	1.671	1.703	1.744	1.763	1.780
57	0.754	1.540	1.560	1.613	1.645	1.657	1.700	1.720	1.770	1.787	1.805
58	0.724	1.555	1.574	1.631	1.663	1.693	1.720	1.746	1.792	1.812	1.831

续附表6

浓度/%	液固比 R	固体密度/t·m^{-3}									
		2.6	2.7	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.2	4.4	4.6
		矿浆密度/t·m^{-3}									
59	0.695	1.572	1.591	1.649	1.682	1.715	1.742	1.770	1.820	1.838	1.860
60	0.667	1.585	1.607	1.667	1.702	1.735	1.763	1.792	1.842	1.863	1.885
61	0.639	1.601	1.623	1.686	1.722	1.756	1.787	1.820	1.865	1.892	1.915
62	0.613	1.617	1.641	1.705	1.742	1.778	1.810	1.842	1.895	1.919	1.943
63	0.587	1.633	1.657	1.724	1.764	1.800	1.835	1.870	1.923	1.949	1.973
64	0.563	1.650	1.675	1.745	1.786	1.824	1.857	1.892	1.953	1.978	2.004
65	0.538	1.667	1.692	1.765	1.808	1.847	1.885	1.919	1.981	2.009	2.035
66	0.515	1.684	1.711	1.785	1.830	1.872	1.910	1.948	2.012	2.041	2.070
67	0.493	1.701	1.730	1.808	1.853	1.898	1.938	1.975	2.043	2.074	2.102
68	0.471	1.719	1.749	1.830	1.877	1.923	1.963	2.004	2.076	2.106	2.137
69	0.449	1.738	1.768	1.852	1.902	1.950	1.993	2.030	2.108	2.142	2.174
70	0.429	1.757	1.786	1.875	1.926	1.971	2.018	2.065	2.143	2.177	2.212
71	0.408	1.776	1.808	1.899	1.954	2.005	2.052	2.097	2.178	2.216	2.250
72	0.389	1.796	1.829	1.923	1.980	2.033	2.083	2.130	2.215	2.254	2.291
73	0.370	1.816	1.851	1.948	2.008	2.051	2.115	2.164	2.253	2.294	2.333
74	0.351	1.836	1.872	1.972	2.039	2.092	2.146	2.200	2.294	2.336	2.378
75	0.333	1.857	1.896	2.000	2.065	2.125	2.182	2.235	2.333	2.378	2.421
76	0.316	1.879	1.918	2.025	2.094	2.156	2.214	2.272	2.380	2.425	2.470
77	0.299	1.901	1.941	2.055	2.125	2.191	2.253	2.311	2.425	1.469	2.516
78	0.282	1.923	1.965	2.083	2.156	2.225	2.290	2.351	2.465	1.517	2.567
79	0.266	1.946	1.990	2.113	2.189	2.261	2.329	2.393	2.512	1.567	2.620
80	0.250	1.970	2.015	2.160	2.225	2.297	2.366	2.436	2.560	1.617	2.674
81	0.235	1.994	2.041	2.174	2.257	2.335	2.410	2.480	2.612	1.673	2.732
82	0.220	2.019	2.066	2.204	2.294	2.376	2.451	2.526	2.667	1.729	2.792
83	0.205	2.044	2.095	2.239	2.329	2.415	2.497	2.575	2.720	1.788	2.854

附录 7　贵金属冶炼产品的质量标准

附表 7　金的质量标准(GB 4134—1984)　　(%)

产品名称	代号	Au 含量 ≥	杂质含量　≤						
			Ag	Cu	Fe	Pb	Bi	Sb	总量
1 号 金	Au - 1	99.99	0.005	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.01
2 号金	Au - 2	99.95	0.025	0.020	0.003	0.003	0.002	0.002	0.05
3 号金	Au - 3	99.9							0.1

附表 8　银的质量标准(GB 4135—1984)　　(%)

产品名称	代号	Ag 含量 ≥	杂质含量　≤								
			Bi	Cu	Fe	Pb	Sb	S	Au	C	总量
1 号银	Ag - 1	99.99	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001				0.01
2 号银	Ag - 2	99.95	0.005	0.030	0.003	0.005	0.002				0.05
3 号银	Ag - 3	99.9									0.1

附表 9　海绵铂的质量标准(GB 1419—1978)　　(%)

产品名称	代号	铂含量 ≥	杂质含量　≤											
			Pd	Rh	Ir	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Al	Pb	Si	总量
1 号铂	HPt - 1	99.99	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.003	0.01
2 号铂	HPt - 2	99.95	0.02	0.02	0.02	0.02	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05
3 号铂	HPt - 3	99.9	0.03	0.03	0.03	0.03			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.1

附表10　海绵钯的质量标准(GB1420—1978)　　(%)

产品名称	代号	钯含量 ≥	杂质含量 ≤											
			Pt	Rh	Ir	Au	Ag	Cu	Ni	Fe	Pb	Al	Si	总量
1号钯	HPd-1	99.99	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.003	0.01
2号钯	HPd-2	99.95	0.02	0.02	0.02	0.02	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05
3号钯	HPd-3	99.9	0.03	0.03	0.03	0.05			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.1

附表11　铑粉的质量标准(GB 1421—1978)　　(%)

产品名称	代号	铑含量 ≥	杂质含量 ≤												
			Pt	Pd	Ir	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Sn	Pb	Al	Si	总量
1号铑	FRh-1	99.99	0.003	0.001	0.003	0.001	0.005	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.01
2号铑	FRh-2	99.95	0.02	0.01	0.02	0.02	0.005	0.005	0.01	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05
3号铑	FRh-3	99.9	0.03	0.03	0.03	0.03			0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.1

附表12　铱粉的质量标准(GB1422—1978)　　(%)

产品名称	代号	铱含量 ≥	杂质含量 ≤												
			Pt	Pd	Ir	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Sn	Pb	Al	Si	总量
1号铱	FIr-1	99.99	0.003	0.001	0.003	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.01
2号铱	FIr-2	99.95	0.02	0.02	0.02	0.02	0.005	0.005	0.01	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05
3号铱	FIr-3	99.9	0.03	0.03	0.03	0.03			0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.1

附录 8　地质勘查有关标准

附表 13　固体矿产资源/储量分类表

经济意义	地质可靠程度			
	查明矿产资源			潜在矿产资源
	探明的	控制的	推断的	预测的
经济的	可采储量(111)			
	基础储量(111b)			
	预可采储量(121)	预可采储量(122)		
	基础储量(121b)	基础储量(122b)		
边际经济的	基础储量(2M11)			
	基础储量(2M21)	基础储量(2M22)		
次边际经济的	资源量(2S11)			
	资源量(2S21)	资源量(2S22)		
内蕴经济的	资源量(331)	资源量(332)	资源量(333)	资源量(334)?

注：表中所用编码(111～334)，第1位数表示经济意义，即1＝经济的，2M＝边际经济的，2S＝次边际经济的，3＝内蕴经济的，?＝经济意义未定的；第2位数表示可行性评价阶段，即1＝可行性研究，2＝预可行性研究，3＝概略研究；第3位数表示地质可靠程度，即1＝探明的，2＝控制的，3＝推断的，4＝预测的；b＝未扣除设计、采矿损失的可采储量。

附表 14　国内外矿产资源主要分类概略对比

标准名称	分类对比				
本标准(1999)	查明矿产资源				潜在矿产资源
	储　量	基础储量		资源量	预测的资源量
	可采储量预可采储量	经济基础储量	边际经济基础储量	次边际经济资源量、内蕴经济资源量	
《固体矿产地质勘探规范总则》中华人民共和国国家标准(GB 13908—1992)	能利用储量				
		a亚类	b亚类	尚难利用储量	
《联合国国际储量/资源分类框架》(1997)	矿产资源总量				
	证实矿产储量 概略矿产储量	可行性矿产资源 预可行性矿产资源 确定的矿产资源		推定的矿产资源 推测的矿产资源	踏勘矿产资源
CMMI系统(1997)	证实矿产储量 概略矿产储量	确定矿产资源	推定矿产资源	推测矿产资源	矿产潜力
《矿产资源和储量分类原则》(美国地质调查局,1980)	查明资源				未经发现资源
	经济储量 边际经济储量	经济—边际经济储量基础		次经济资源	假定资源 假想资源

附表 15　固体矿产开采技术条件勘查类型划分及工作要求

勘查类型		开采技术条件特征	典型矿床实例	勘查工作要求
开采技术条件简单的矿床（Ⅰ）		主要矿体位于当地侵蚀基准面以上，地形有利于自然排水，或矿体虽位于侵蚀基准面以下，但含水层富水性弱，附近无地表水体，无富含水层；矿体围岩单一，力学强度高，结构面不发育，稳定性好，或矿床虽处于多年冻土区，但因长年冻结，工程地质问题不突出，无原生环境地质问题，矿石及废弃物不易分解出有害组分，采矿活动不形成对附近环境和水体的污染	石灰石、花岗岩露天开采矿床	一般不投入专门工作，以搜集区域和相邻开采矿区资料为主，结合矿区实际进行重点调查，在综合分析研究的基础上，可通过类比做出评价
开采技术条件中等的矿床（Ⅱ）	水文地质问题为主的矿床（Ⅱ-1）	主要矿体虽位于当地侵蚀基准面以上，地形有利于自然排水，但因矿体顶板有富水的含水层或断裂带对矿山生产造成危害；或主要矿体位于当地侵蚀基准面以下，主要充水含水层富水性中等，但地下水补给条件差，地表水体不构成矿床充水的主要因素，矿山排水可引起局部地面变形破坏，水体轻度污染，矿床工程地质环境地质问题较简单	云南四营煤矿，山东黄金矿业股份有限公司焦家金矿	主要针对水文地质问题开展工作，相应进行矿区工程地质环境地质工作，搜集区域水文地质资料，结合矿区进行大、中比例尺的水文地质填图，对地质钻孔及坑道进行水文工程地质编录，开展地表水、地下水动态观测，选择代表性地段进行水文地质勘探试验，求取主要充水含水层的水文地质参数，查明充水因素，预测矿坑涌水量
	工程地质问题为主的矿床（Ⅱ-2）	矿体围岩多为坚硬、半坚硬岩组，岩组结构较复杂，有局部软弱夹层或透镜体分布，各类结构面较发育，露采边坡可沿软弱夹层或不利结构面产生局部滑移，井采可在风化带、构造破碎带产生局部变形破坏，矿床水文地质环境地质问题一般较简单	吉林磐石镍矿，四川攀枝花把关河石灰岩矿，青海柴达木煤矿	主要围绕矿床工程地质问题开展工作，相应进行矿区水文地质环境地质工作，开展大、中比例尺水文工程地质填图与钻孔水文工程地质编录，划分工程地质岩组，对矿体围岩选取代表性试样测定其物理力学性质并评价其岩体质量，确定主要结构面的发育程度、组合关系及其不利结构面，依据实际资料用类比评价矿床开采技术条件
	环境地质问题为主的矿床（Ⅱ-3）	有热害或气害或放射性危害或不良地质作用危害等原生环境地质问题，矿床开采中需采取相应措施处理和预防，矿床水文地质、工程地质问题较简单	河南平顶山煤矿，陕北榆家梁井田	主要对矿床原生环境地质问题进行工作，针对主要危害（热、气或放射性）开展相应调查测试，结合地质、水文地质、地球物理、地球化学资料进行分析研究，确定热（气或放射性）的在矿区的背景值和异常值，对其可能产生的危害做出评价；对矿床的水文地质、工程地质条件可用类比法进行评价
	复合问题的矿床（Ⅱ-4）	矿床水文地质、工程地质、环境地质条件三因素中两项以上属中等的矿床，其余为简单	四川金河磷矿，北京门头沟煤矿	针对主要问题有重点的开展工作，可参照上述Ⅱ-1～Ⅱ-3的要求进行

续附表 15

勘查类型		开采技术条件特征	典型矿床实例	勘查工作要求
开采技术条件复杂的矿床（Ⅲ）	水文地质问题为主的矿床（Ⅲ-1）	主要矿体位于当地侵蚀基准面以下，主要充水含水层富水性强，地下水补给条件好，与地表水或相邻强含水层有密切的水力联系，存在导水性强的构造破碎带或岩溶发育带，矿坑涌水量大；矿床开采需采取强排水或专防、治水措施，疏干排水可引起巷道变形破坏和地面沉降、开裂、塌陷、水体污染等工程地质和环境地质问题	广东凡口铅锌矿，安徽铜官山铜矿，湖南香花岭锡矿	运用综合勘查手段全面系统的进行各项水文地质勘查工作，对大水矿床，应进行大口径、大流量、大降深、长时间的群孔抽水试验，充分揭露水文地质、环境地质问题和地下水流的边界条件，求取可靠的水文地质参数，建立水文地质模型，用两种以上的方法预测矿坑涌水量，对矿床工程地质、环境地质问题做出相应评价
	工程地质问题为主的矿床（Ⅲ-2）	矿体围岩破碎，各级结构面发育，构造破碎带、接触破碎带比较发育，地应力大，或矿体转岩主要为松散软弱岩层，或冻融层厚度大；矿床开采露采边坡滑移、巷道变形破坏普遍，并可诱发突水、突泥（沙）、地面变形破坏等环境地质问题，矿床水文地质、环境地质条件不复杂	甘肃金川镍矿，苏州阳山高岭土矿，云南向阳煤矿，吉林舒兰煤矿	系统开展工程地质勘查，详细划分工程地质岩组，对矿体围岩进行系统采样，测定其物理力学性质，对不良工程地质岩组、地段及不利结构面组合关系进行重点研究，必要时可布置专门工程地质孔勘探或进行工程地质原位试验或模拟试验，以实测资料为依据对井巷围岩的稳固性和露采边坡的稳定性做出评价
	环境地质问题为主的矿床（Ⅲ-3）	矿床处于热、气、放射性异常区或区域稳定性差的地区，或矿体围岩含有毒有害气体或易分解有毒有害元素和组分，或具有严重的自燃趋势；矿床开采可产生严重的热害、气害、放射性危害、环境污染和山体失稳等问题，需采取专门防治措施，矿床水文地质、工程地质问题不复杂	湖南郴州411矿，浙江溪里萤石矿，湖南马田煤矿，四川叙永煤矿（自燃）	对原生地质环境问题进行专项调查和分析测试，详细研究产生的地质条件、影响因素、背景值、危及的范围和程度、对其可能产生的危害做出评价；对矿床的水文地质、工程地质条件可用类比法进行评价
	复合问题的矿床（Ⅲ-4）	矿床水文地质、工程地质、环境地质条件三因素中两项以上属复杂的矿床，其余不复杂	广东石录铜矿，安徽钟山铁矿，云南小龙潭煤矿，湖南恩口煤矿，江西城门山铜矿	针对主要问题及其复杂程度开展相应工作，参照上述Ⅲ-1～Ⅲ-3的要求进行

注：按含水层富水性分级：(1) 按钻孔单位涌水量分为弱富水 $q<0.1$ L/(s·m)，中等富水 0.1 L/(s·m) $<q<$ 1.0 L/(s·m)，强富水 1.0 L/(s·m) $<q<5.0$ L/(s·m)，极强富水 $q>5.0$ L/(s·m)；(2) 按天然泉水流量分为弱富水 $Q<1.0$ L/(s·m)，中等富水 1.0 L/(s·m) $<Q<10.0$ L/(s·m)，强富水 10.0 L/(s·m) $<Q<50.0$ L/(s·m)，极强富水 $Q>50.0$ L/(s·m)。

附录9　重砂矿物分离质量要求

附表16　重砂矿物分离质量要求

项　目		区调普查的自然重砂	详查、勘探的自然重砂
室内淘洗	粗淘	重矿物应富集至50%～70%，不淘掉目的矿物，重矿物损失率不超过2%	重矿物富集应大于70%，尾砂中含重矿物不超过0.5%，砂金、铂等贵金属矿、金刚石不得遗漏
	精淘	重矿物部分，质量0.1g以上者，纯度一般大于90%；轻矿物部分，重矿物含量小于同级重矿	尾砂中含重矿物小于同级重矿物总量的1%，样品损耗率小于1%
筛　分		样品粒度相差悬殊时，应酌情分级	
缩　分		样量在15g以下者，一般不缩分，15g以上者酌情缩分，每次缩分允许差小于0.2g详查、勘探自然重砂，样量大于200g者，每次缩分允许差小于0.5g；样量小于200g者，每次缩分允许差小于0.2g，为寻找贵金属、金刚石的样品一般不缩分	
称量	重砂总量	用1/10天平称量，允许差小于天平感应量的2倍	
	鉴定样品及分离后样品称量	样品称量要求同上，分离后各部分称量用1/100或1/1000天平；贵金属、金刚石用1/10万天平称量；允许差小于天平感应量的2倍	
磁　选		磁性与非磁性矿物应基本分开，各部分分离纯度应在95%以上（非磁性矿物具有磁铁矿包裹体或连生体者除外）	
电磁选		分选级数应视电磁部分的矿物组合、含量等因素而定，电磁性部分的纯度应在95%以上（非电磁性矿物具有电磁性矿物包裹体或连生体者除外），无电磁性部分含电磁性矿物不能超过1%	

注：1. 样品的总损耗率小于3%；
2. 贵金属和金刚石在各个工序均不应遗漏；
3. 小于0.074 mm粒级矿物精淘纯度一般不低于80%，但对于定量分析样品应采取多种手段提高其纯度；
4. 样品的分选，以提纯目的矿物为原则，其主要部分尽可能富集到同级目的矿物总量的80%以上，磁选、电磁选的损耗率分别小于1%。

附录10　岩金矿床规模划分标准

附表17　岩金矿床规模划分标准

矿床规模	探求的资源/储量数/kg	备　注
大　型	≥20000	
中　型	5000～20000	
小　型	<5000	

附录11　矿床勘查类型有关参数

附表18　岩金矿体规模

规模等级	矿体走向长度/m	矿体深度(或宽度)/m
大　型	>500	>500
中　型	200~500	200~500
小　型	<200	<200

附表19　矿体形态变化程度

矿体形态复杂程度	矿体形态变化特征
简　单	层状-似层状、板状-似板状、大脉体、大透镜体,形态规则或较规则,矿体连续,产状变化简单
中　等	不规则大透镜体或大脉状体、矿柱、矿囊,矿体基本连续,有分支复合,产状变化中等
复　杂	不规则的透镜体及小透镜体、脉状体及小脉状体、小矿柱、小矿囊,矿体呈间断性状态,产状变化复杂

附表20　厚度稳定程度

厚度稳定程度	矿体厚度变化系数/%
稳　定	<80
较稳定	80~130
不稳定	>130

附表21　构造、脉岩影响程度

影响程度	表现特点
小	矿体基本无断层错动或脉岩穿插,构造对矿体影响小或无影响
中　等	矿体被断层错动或被脉岩穿插,构造、脉岩对矿体形成有较明显影响,但破坏不大
大	矿体被断层错断,脉岩穿插较多或甚多,错断距离较大,严重影响矿体形态,破坏大

附表22　有用组分分布均匀程度

分布均匀程度	矿体品位变化系数/%
均　匀	<100
较均匀	100~160
不均匀	>160

附录 12　岩金勘查工程间距

附表 23　岩金勘查工程间距

勘查类型	控制的资源/储量			
	坑　探		钻　探	
	段高/个	穿脉/m	走向/m	倾斜/m
Ⅰ	(一)	40 ~ 80	80 ~ 160	80 ~ 160
Ⅱ	(一) ~ (二)	20 ~ 40	40 ~ 80	40 ~ 80
Ⅲ			20 ~ 40	20 ~ 40

注:1. (一)和(二)分别指相当于一、二个中段段高。当矿体陡倾时,一般坑道段高为 30 ~ 40 m,缓倾斜时一般沿矿体倾斜 40 ~ 60 m;

2. 钻探的倾斜距离一般指沿矿体倾斜的实际距离;

3. 探求探明的资源/储量的钻孔间距,可以在控制的资源/储量的钻孔间距的基础上,缩小至原间距的$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{4}$…,余类推;

4. 对第Ⅲ类型矿床,如果用上表的工程间距,无法探求相应控制程度要求的矿产资源/储量时,则只能边探边采,不宜进行勘探工作;

5. 当矿体在走向或倾斜上的变化程度不同时,工种间距应做与矿体变化相应的调整。

附录 13　岩金矿及其伴生组分工业指标参考

附表 24　岩金矿工业指标参考

项　目	指　标
边界品位(质量分数)	$(1 \sim 2) \times 10^{-6}$,堆浸氧化矿石为$(0.5 \sim 1) \times 10^{-6}$
最低工业品数(质量分数)	$(2.5 \sim 4.5) \times 10^{-6}$
矿床平均品位(质量分数)	$(4.5 \sim 5.5) \times 10^{-6}$
最低可采厚度	0.8 ~ 1.5 m,陡倾斜者为下限,缓倾斜至水平者为上限
夹石剔除厚度	2 ~ 4 m,地下开采者为下限,露天开采者为上限
无矿段剔除标准	对应工程 10 ~ 15 m,不对应工程 20 ~ 30 m

附表 25　岩金矿共生(铜、铅、锌)矿产工业指标一般要求

项　目	硫化矿石			氧化矿石		
	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
边界品位(w_B)/%	0.2 ~ 0.3	0.3 ~ 0.5	0.5 ~ 1	0.5	0.5 ~ 1	1.5 ~ 2
最低工业品位(w_B)/%	0.4 ~ 0.5	0.7 ~ 1	1 ~ 2	0.7	1.5 ~ 2	3 ~ 6
矿床平均品位(w_B)/%	0.7 ~ 1	6	6		10 ~ 12	10 ~ 12
最小可采厚度/m	1 ~ 2	1 ~ 2	1 ~ 2	1	1 ~ 2	1 ~ 2
夹石剔除厚度/m	2 ~ 4	2 ~ 4	2 ~ 4	2	2 ~ 4	2 ~ 4

附表 26　岩金矿伴生组分评价参考表

元　素	Cu	Pb	Zn	WO_3	Sb	Mo	As	C	S	Co	Ag
质量分数/%	0.1	0.2	0.4	0.05	0.4	0.01	0.2		2	0.01	2 g/t

附录 14　中国金矿床成因类型划分

附表 27　中国金矿床成因类型划分

成因类型				典型矿床
类　型	地质特征	亚　类	建　造	
（一）岩浆热液金矿床	系指与重熔的中酸性侵入体或与混合岩化花岗岩在成因和时、空分布上有关的热液型金矿床，可分三个亚类	1. 重熔岩浆热液金矿床	硫化物－金建造	河北峪耳崖
		2. 混合岩化－重熔岩浆热液金矿床	硫化物－金建造	山东玲珑、焦家
		3. 接触交代－热液金矿床	铅－锌－金建造	湖南水口山
			铜－金建造	辽宁华铜，山东沂南
（二）火山及次火山－热液金矿床	系指在成因和时、空分布上与火山及次火山活动有关的热液型金矿床，可分两个亚类	1. 火山热液金矿床	银－金建造	台湾金瓜石，吉林刺猬沟
		2. 次火山－热液金矿床	硫化物－金建造	黑龙江乌拉嘎
（三）沉积－变质金矿床	系指在沉积层中的成矿物质，在区域变质中进一步富集而形成的金矿床，其热液作用特征不显著		钴－金建造	黑龙江东风山
（四）变质－热液金矿床	系指（富）含金的沉积层或火山－沉积岩石组合，在区域变质形成的热液作用下，形成与沉积变质岩系在成因和时、空分布上有关的热液型金矿床，可分两个亚类	1. 古老绿色岩系中的金矿床	硫化物－金建造	吉林夹皮沟，河北金厂峪，河南小秦岭
		2. 含炭质（火山）碎屑岩系中的金矿床	硫化物－金建造	辽宁四道沟
			铝－锌－银－金建造	河南银洞坡
			钨－锑－金建造	湖南沃溪
			砷－金建造	吉林二道甸子
（五）地下（卤）水溶滤金矿床	系指主要在沉积岩地区。由地下热（卤）水溶滤作用而形成的金矿床，可分两个亚类	1. 碳酸盐系中的金矿床	石英－铁白云石－金建造	陕西二台子
			方解石－金建造	广西叫曼
			菱铁矿－金建造	四川西昌
		2. 碎屑岩系中的金矿床	砷－锑－汞－金建造	贵州板其、丫他
（六）风化壳金矿床	系指在地台和近地表含金地质体，经风化淋滤形成，并主要在风化壳带产出的金矿床，可分三个亚类	1. 残余（铁帽）金矿床	褐铁矿－金建造	四川木里耳泽
		2. 淋积金矿床	铜－银－金建造碎	甘肃白银厂
		3. 残（坡）积金矿床	屑－金建造	内蒙古金盆
（七）沉积金矿床	系指含金地质体的风化产物，经表生流水等介质搬运沉积而形成的砂金矿床，并包括部分已固结的古砂（砾）金矿床，可分五个亚类	1. 冲积砂金矿床	河床－河谷－河漫滩砂金建造	黑龙江兴隆沟
			阶地砂金建造	黑龙江桦南
		2. 洪积砂金矿床		内蒙古金盆
		3. 岩溶砂金矿床		湖南隆回、岩口
		4. 冰碛（水）砂金矿床		青海大场，四川漳腊
		5. 砾岩金矿床		吉林老头沟

注：据中国地质学会矿床专业委员会贵金属组，1985 年。

附录 15　金矿物的粒度及形状分类

附表 28　金矿物的粒度及形状分类

粒　级	粒径/mm	延展率	边界圆滑	边界平整、棱角明显	边界不平整，有尖角、枝杈
巨粒金	>0.295	1～1.5	浑圆粒状	麦粒状	尖角粒状
粗粒金	0.074～0.295	1.5～3	角粒状	长角粒状	枝杈状
中粒金	0.037～0.074	3～5	叶片状	板片状	
细粒金	0.01～0.037	>5	针　状		
微粒金	≤0.01				

注：1. 金的粒度在很大程度上决定磨矿细度和所选用的选别方法。按对选矿工艺产生的影响，将粒度划分为五级。在矿石磨碎过程中，巨粒金和粗粒金几乎全部可以分离成单体，并有利于重选法回收，但浮选、浸出效果不佳。中粒金在磨矿过程中大都能单体解离，少部分呈暴露连生体或被硫化物包裹。中细粒金用浮选法、氰化法都有好的效果。单体的金矿物无论大小均易被汞吸附。

2. 自然金的不同形状在不同的选矿方法中效果不一样，如粒状的用重选法易回收，表面面积大的在溶剂中溶解较快，片状的易浮选。

附录16 岩金矿床工业类型

附表29 岩金矿床工业类型

矿床工业类型		成矿地质特征	矿物共生组合		围岩蚀变	矿体形状	规模及品位	共伴生元素	矿床实例
			金属矿物	脉石矿物					
破碎带蚀变岩型(焦家式)		形成于变质基底隆起区,区内以中酸性岩浆岩、混合岩、变质岩为主。焦家式金矿受再生花岗质岩体与胶东群接触带控制,矿化发育在主断裂带下盘的角砾岩、碎裂岩、碎裂状花岗岩中	黄铁矿为主,次为黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、磁黄铁矿,少量的银金矿、自然金、自然银、白铁矿、斑铜矿、辉铜矿、黝铜矿、斜方辉钴铋矿、锆石、菱铁矿	石英、绢云母、长石,少量绿泥石、白云石、绿帘石、石榴子石	钾化、硅化、黄铁绢英岩化	脉带形	小到特大型	Ag	焦家、新城、三山岛
含金石英脉型	石英单脉型	单脉以五龙金矿为代表,赋存在吕梁期黑云母花岗片麻岩发育区,含金石英脉与构造控矿关系密切,处于两组构造的复合处	黄铁矿、白钨矿、毒砂、磁黄铁矿、辉铋矿、自然金、黄铜矿、闪锌矿、胶状黄铁矿	石英、钾长石、萤石、方解石	硅化、绢云母化,次为绿泥石化、黄铁矿化	脉状、扁豆状、细脉状	小到大型金质量分数平均为 10.14×10^{-6}		五龙
	石英网脉及复脉带型	复脉带以金厂峪金矿为典型矿床,产于太古宇遵化群中,赋矿围岩为斜长角闪岩经韧性剪切作用形成的蚀变片麻岩控制	黄铁矿,少量的黄铜矿、方铜矿、闪锌矿、磁黄铁矿、磁铁矿、辉钼矿、辉铋矿、辉银矿等,以及褐铁矿、孔雀石、铜蓝	石英、方解石、白云石、钠长石、白云母,少量绢云母、绿泥石、磷灰石、金红石、榍石、锆石	绢云母化、黄铁矿化、硅化、绿泥石化、碳酸盐化	脉状、不规则脉状和透镜状	小到大型金质量分数为(1~21.4)$\times10^{-6}$	Mo	金厂峪
	石英硅化钾化蚀变岩型(东坪式)	产于中、高级变质岩地区,岩性为斜长角闪岩、片麻岩、麻粒岩、变粒岩区域性深断裂及派生的次级断裂控制含矿地质体的分布,具体产于偏碱性杂岩体及其外接触带,由石英脉和硅化、钾化、蚀变岩组成	黄铁矿,次为方铅矿、磁铁矿、黄铜矿,少量的闪锌矿、碲铅矿以及褐铁矿、赤铁矿、斑铜矿、辉铜矿、铜蓝、铅钒氧化矿物	石英、长石、高岭石、绢云母、石榴子石、绿泥石	钾化、硅化、钠化、黄铁矿化、绢云母化、高岭土化、褐铁矿化、碳酸盐化	脉状、透镜状	中到特大型金质量分数平均为 7.25×10^{-6}	Sb	东坪、哈达门、后沟

续附表29

矿床工业类型	成矿地质特征	矿物共生组合		围岩蚀变	矿体形状	规模及品位	共伴生元素	矿床实例
		金属矿物	脉石矿物					
斑岩型（乌拉嘎式）	与中酸性、酸性及碱性次火山岩有关。金矿体产于花岗闪长斑岩体顶部及接触带附近	黄铁矿、白铁矿、辉锑矿、自然金、黄铜矿、辰砂、雄黄、雌黄	玉髓状石英、方解石、冰洲石、铁白云石、蛋白石、长石、高岭土	硅化、黄铁矿或白铁矿化、碳酸盐化	层状、脉状、扁豆状	大到特大型 金质量分数为（2～10）×10^{-6}	Ag、Cu、S	乌拉嘎
矽卡岩型	中酸性小侵入体与不纯灰岩、火山凝灰岩的接触带。围岩多为含石榴子石、钙铁辉石、绿帘石矽卡岩	磁铁矿、黄铜矿、黄铁矿、赤铁矿、斑铜矿、银金矿	钙铝榴石、透辉石、绿帘石、石英、方解石	矽卡岩化为主，其次为钾化、硅化、绿泥石化和绢云母化	透镜状、似层状、巢状、串珠状	中到大型 金质量分数为（2～200）×10^{-6}铜质量分数为1%～4%	Fe、Cu、Pb、Zn、Bi	华铜、沂南、鸡冠嘴、老柞山
角砾岩型	角砾岩体多产于太古宙和元古宙的变质岩中，原岩为中基性火山岩。岩体成群成带分布且受构造控制，岩性为多铁的硅铝质岩石。金矿化分布在岩体内的角砾周边及裂隙发育地段，与胶结物密切相关	黄铁矿，次为黄铜矿、方铅矿、自然金，少量闪锌矿、辉铋矿、铜蓝、斑铜矿、辉钼矿	石英、绿泥石、绿帘石，次为方解石、钾长石、绢云母、钠长石及少量黑云母、斜长石、次闪石、阳起石、萤石	硅化、绿泥石化、绿帘石化和绢云母化	似层状、透镜状	小—中型 金质量分数为（1～45.85）×10^{-6}	Ag、Cu、S	祁雨沟、双王
硅质岩层中的含金铁建造型（东风山式）	位于地台隆起的边缘坳陷区。含矿地质体产于太古宙到元古宙的条带状含铁硅质岩层中	磁铁矿、磁黄铁矿、黄铁矿、毒砂、钛铁矿，少量自然金、辉钴矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿	铁闪石、石英、镁铁闪石、碳酸盐矿物	硅化、绢云母化、碳酸盐化、黄铁矿化	似层状、扁豆状	小—中型 金质量分数为（5～20）×10^{-6} 最高160×10^{-6}	Co、As	东风山
含金火山岩型	主要产于中新生代火山带及火山盆地。矿体由含金方解石石英脉组成，充填于火山口附近的环形放射状裂隙中，或火山管道、火山口相喷出岩中	黄铁矿、黄铜矿、黝铜矿、闪锌矿、辉银矿、银金矿、金银矿、金碲矿	玉髓、蛋白石、冰长石、石英、碳酸盐矿物	硅化、钠长石化、高岭土化、黄铁矿化、碳酸盐化、绢云母化和退色化	脉状	小型 金质量分数为（5.54～7.73）×10^{-6}		刺猬沟
微细粒浸染型	分布于显生宙准地台及地槽区，地层为上古生界到中生界，主要含金层位为中三叠统，由碎屑岩构成的沉积岩系。金及硫化物呈浸染状分布其中	黄铁矿、白铁矿、毒砂、含砷黄铁矿、辉锑矿、自然金、雄黄	水云母、重晶石、萤石、石膏	硅化、高岭土化、碳酸盐化、白铁矿化、毒砂化、含砷黄铁矿化	层状、似层状、透镜状	中型	Sb、Hg	丫他、板其

附录 17　银矿床工业指标一般要求

附表 30　银矿床工业指标一般要求

项　目	指　标
边界品位(质量分数)/$g \cdot t^{-1}$	40 ~ 50
最低工业品位(质量分数)/$g \cdot t^{-1}$	80 ~ 100
矿床平均品位(质量分数)/$g \cdot t^{-1}$	>150
最小可采厚度/m	0.8 ~ 1
夹石剔除厚度/m	2 ~ 4

附录 18　银矿床伴生有用组分评价参考指标

附表 31　银矿床伴生有用组分评价参考指标

元　素	Au	Pb	Zn	Cu	S	Cd	Mn
质量分数/%		0.2	0.4	0.1	2	0.005	4
质量浓度/$g \cdot t^{-1}$	0.1						

附录 19　中国主要的铂族金属矿床

附表 32　中国主要的铂族金属矿床

矿区名称	地理位置	矿化特征				
		矿体数/个	主矿体(长×宽×厚)/(m×m×m)	累积探明储量/kg	保有储量/kg	品位/g·t^{-1}
喀拉通克硫化铜镍矿	新疆富蕴县	22	725×282×(2~105)	Pt 1740 Pd 2161	Pt 1740 Pd 2161	Pt 0.07 Pd 0.09
安益铂钯矿	云南牟定县	3	中部矿带:1060×860×(14~28)	Pt+Pd 9605	Pt+Pd 9605	
朱布铂钯矿	云南元谋县	6	东边部矿体:1700×660×(0.65~11.57)	Pt+Pd 5930 Ir 157 Os 100 Ru 483 Rh 89	Pt+Pd 5915	Pt+Pd 0.89 Ir 0.039 Rh 0.022
大红山铁铜矿	云南新平	3	4400 号:4400×(800~1 500)×8.65	Pt+Pd 1300	Pt+Pd 1300	Pt+Pd 0.0089
荒草坝铂钯矿	云南大理	37	KT35:632×160×17.35	Pt+Pd 4917	Pt+Pd 4917 Os 35 Ir 214 Ru 91 Rh 85	Pt+Pd 0.7953 Ir 0.03 Rh 0.012 Os 0.005 Ru 0.012
金宝山铂钯矿	云南弥渡县	80	K121:2125×(400~600)×(4.00~38.98)	Pt+Pd 45246	Pt+Pd 45246 Ir 1057 Rh 1098 Os 490 Ru 451	Pt+Pd 1.4555 Ir 0.03 Rh 0.0364 Os 0.005 Ru 0.012
五星铂钯矿	黑龙江鸡东县	57	Ⅵ号矿体:420×?×10	Pt+Pd 8330	Pt+Pd 8330	Pt 0.289 Pd 0.49
小南山铜镍矿	内蒙古四子王旗	1	1 号矿体:450×25×7.5	Pt 781 Pd 868 Ir 53 Rh 37 Os 70 Ru 84	Pt 781 Pd 868 Ir 53 Rh 37 Os 70 Ru 84	Pt 0.44 Pd 0.44 Ir 0.027 Rh 0.019 Os 0.035 Ru 0.043
金川白家嘴子铜镍矿	甘肃金昌市	5		Pt 122802 Pd 62138 Ir 4377 Rh 2040 Os 5045 Ru 4265	Pt 111154 Pd 55788 Ir 4209 Rh 1963 Os 4852 Ru 4103	
杨柳坪铂镍矿	四川丹巴县	45	杨柳坪矿段:1612×(110~270)×8.64 协作坪矿段:800×(170~180)×(1.84~64.5) 正子岩窝:1037×(115~320)×26.18	Pt+Pd 27975	Pt+Pd 27975	
红石砬铂矿床	河北丰宁县					Pt、Pd 0.n~n Os、Ir、Rh、Ru 0.0002

附录 20　中国铂族金属矿床成因分类

附表 33　中国铂族金属矿床成因分类

矿床类型		构造环境	含矿岩体类型	矿体及矿化作用特征				矿床实例
				矿体赋存部位	共生矿物	铂族元素矿物组合	硫化物的含铂丰度/10^{-6}	
岩浆溶离铜镍铂钯矿床	含伴生铂的铜镍矿床	地台边缘的深断裂带	拉斑玄武岩岩浆分异的橄榄岩－辉石岩、橄榄岩－辉长岩、辉长岩侵入岩体	多赋存于岩体的下盘，部分在岩体的中上盘，以及成硫化物矿脉产于构造带中，含铂硫化物的分异可在晚期阶段形成铂富集体	主要为磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿、方黄铁矿、透闪石、绿帘石、方解石	铂、钯的砷－碲－铋－锑矿物，铂、钯的硫－砷－锑矿物	2～20	金川白家嘴子、杨柳坪、核桃树、小南山
	铜镍铂共生矿床						45～140	金宝、朱布
	铜镍铂强烈分异矿床	冒地槽	单辉橄榄岩－透辉岩－闪辉岩	赋存于岩体中部的透辉岩岩相中，含铂硫化物的强烈分异，铂富集体可产于贫硫化物地段			1.5～120	五　星
热液再造铂矿床		台背斜	同心式岩体带中的透辉岩闪辉岩	岩体膨大部位的透辉岩岩相中	透闪石、绿帘石、方解石	铂、钯的硫－砷－锑矿物		红石砬
砂铂矿床		矿源岩为台背斜区的同心式纯橄榄岩－单辉岩岩体，铂族矿物与铬铁矿共生或独立浸染状产于岩石中，砂铂矿物主要为铱、铂、锇的自然金属与金属互化物						高寺台
		矿源岩为优地槽区阿尔卑斯型的纯橄榄岩－方辉橄榄岩岩体，铂族矿物与铬铁矿密切共生，砂铂矿物主要为锇、钌、铱、铂的自然金属与金属互化物						野牛沟、东巧

注：资料来源，王秀璋，等(1994)。

附录21　铂族金属的一般工业要求

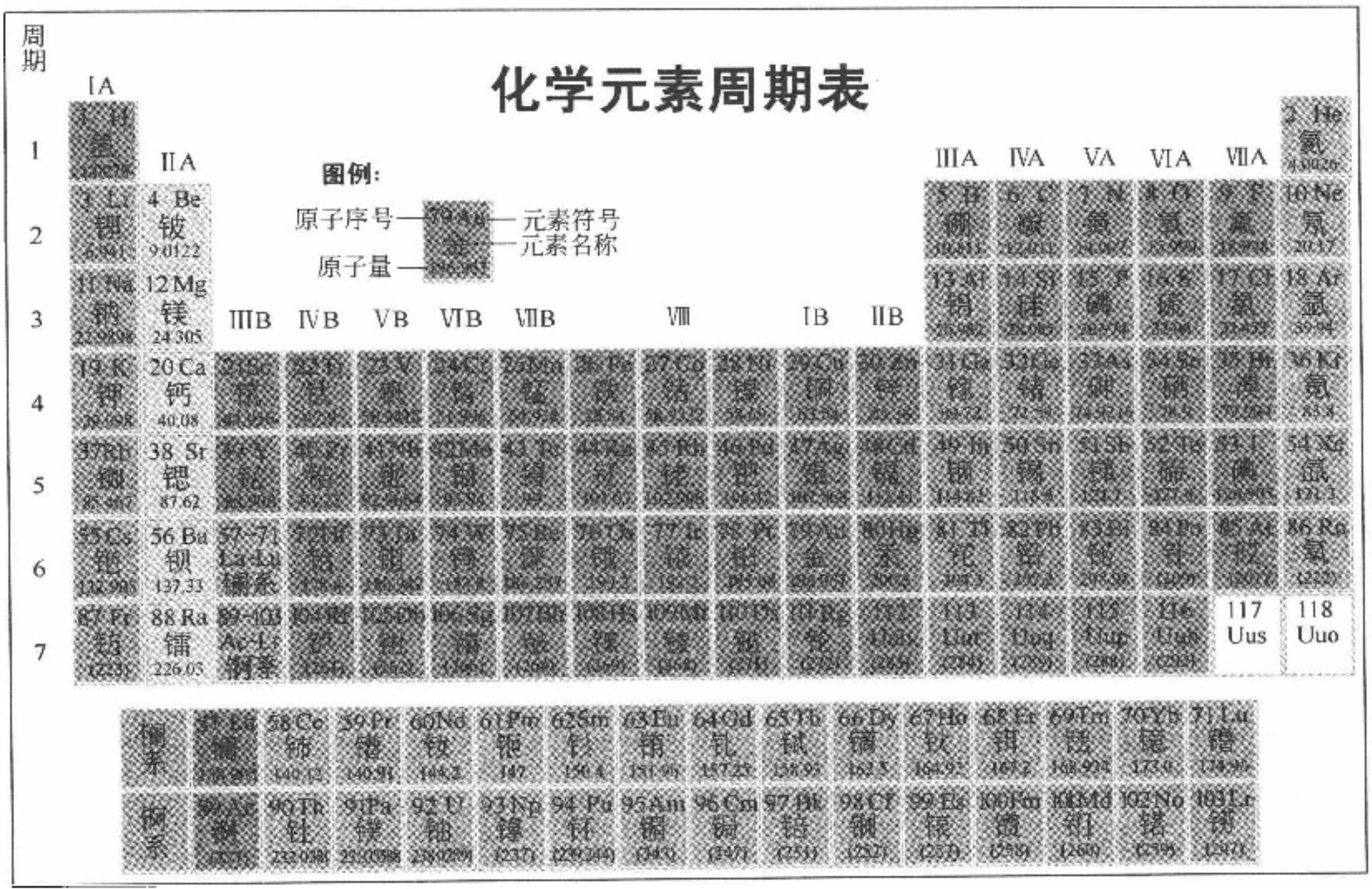
附表34　铂族金属的一般工业要求

矿床类型		金属种类	边界品位①	工业品位②	块段品位	最小可采厚度/m	夹石剔除厚度/m
原生矿床	超基性岩含铜镍型矿床	Pt + Pd Pt : Pd = 4 : 1 Pt Pd	0.3 ~ 0.5 0.25 ~ 0.42 12.5 ~ 2.1	≥0.05 ≥0.42 ≥2.10	1.0 0.84 4.2	1 ~ 2	≥2
	伴生矿床①	Pt、Pd		0.03			
		Os、Ir、Ru、Rh		0.02			
砂矿床	松散沉积型	Pt + Pd Pt Pd	0.03 0.025 0.125	≥0.01 0.085 0.42		0.51	≥1
	砂砾岩型矿床	Pt + Pd Pt Pd	0.105 0.085 ~ 0.42 0.42 ~ 2.1	1 ~ 2 0.84 ~ 1 4.2 ~ 8.4			

①达到指标时就要进行综合利用研究，有多少算多少；

②原生矿的品位单位为 g/t，砂铂矿的品位单位为 g/m^3。

附录 22　化学元素周期表



参 考 文 献

[1] 《重有色金属冶炼设计手册》编辑部. 重有色金属冶炼设计手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1996.

[2] 《选矿设计手册》编辑委员会. 选矿设计手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1990.

[3] 《黄金矿山实用手册》编委会. 黄金矿山实用手册[M]. 北京:中国工人出版社,1990.